



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l' UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Science des Matériaux

présentée par :

Simon D. Catteau

Effets du Carbone et de l'Azote sur les Cinétiques de Décomposition de l'Austénite dans un Acier Faiblement Allié — Étude Expérimentale et Modélisation

Thèse soutenue publiquement le 19 mai 2017, à Nancy devant le jury composé de :

Mme A.F. Gourgues-Lorenzon	Professeur, CDM MINES Paris Tech	Rapporteur
Mr P. Jacquet	Enseignant-chercheur, ECAM, Lyon	Rapporteur
Mme A. Fraczekiewicz	Directeur de recherche, LGF, St-Étienne	Examineur
Mr J. Epp	Docteur-ingénieur, IWT, Brême	Examineur
Mr A. Hazotte	Professeur, LEM3, Metz	Examineur
Mme S. Denis	Professeur, IJL-SI2M - Nancy	Directeur de thèse
Mr J. Teixeira	Chargé de recherche, IJL-SI2M, Nancy	Co-directeur de thèse
Mr J. Dulcy	Ingénieur de recherche, IJL-CP2S, Nancy	Co-directeur de thèse
Mr M. Courteaux	Ingénieur, Groupe PSA, Belchamp	Invité

Institut Jean Lamour

Dpt Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

Université de Lorraine - Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

*"Ce qui reste éternellement
incompréhensible dans la nature,
c'est qu'on puisse la comprendre."*

*"Si une idée ne paraît pas d'abord
absurde, alors il n'y a aucun espoir
qu'elle devienne quelque chose."*

Albert Einstein

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce document sont le fruit d'un travail d'équipe ayant impliqué un nombre conséquent de collaborations, tant scientifiques, administratives qu'affectives. La pertinence des résultats détaillés est largement due à la synergie générée lors de ces collaborations ainsi qu'au caractère idéal du cadre et de l'ambiance de travail ayant servi de support à leurs obtentions. C'est donc avec fierté que je souhaite rendre honneur à travers ces mots, libres de toute empreinte inspectrice, à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ces travaux.

Mes premiers remerciements vont naturellement à Sabine Denis, non pas pour une question de commodité hiérarchique mais bien car c'est par vous que tout commence. *"C'est le rôle du professeur d'éveiller la joie de travailler et de connaître"* (A. Einstein). Vous avez irréfutablement illustré cette citation depuis cette rentrée de septembre 2009 durant laquelle j'ai intégré le master dirigé par vos soins. Vous avez savamment mêlé rigueur et bienveillance lors de la direction de cette thèse et il me sera impossible d'oublier le nombre de fois où vous avez su me redonner confiance dans mes recherches.

La rigueur des résultats ainsi que la justesse des interprétations n'auraient pu être obtenues sans le regard aiguisé et l'aide précieuse de Julien Teixeira qui a conjointement dirigé ces recherches. Ce fut invariablement un plaisir d'absorber toutes les connaissances que vous avez su me transmettre, toujours dans un esprit de partage et de perfectionnement. Je demeure également grandement reconnaissant de toute l'énergie que vous avez su concentrer sur la fin des travaux et je reste persuadé que le développement du modèle numérique vous appartient au moins tout autant qu'à moi.

Sans échantillons, point de résultats... La base même de mes travaux a été générée par l'énergie et le savoir de Jacky Dulcy, sans qui cette thèse n'existerait pas. C'est un honneur de voir votre nom dans la liste des directeurs de cette thèse et c'en est un bien plus grand de vous remercier pour votre contribution. Je n'oublierai jamais ces journées passées devant la thermobalance à tout mettre en œuvre pour parvenir à nos fins. J'ai toujours pu compter sur votre soutien et votre détermination afin d'aboutir au résultat escompté. Plus qu'une collaboration scientifique, je suis content d'avoir pu partager tous ces moments avec vous qui ont à mes yeux fait naître une certaine amitié.

La condition indispensable et incompressible pour que j'accepte de me lancer dans l'aventure de la thèse était constituée par l'existence d'une application industrielle concrète. Cette condition fut brillamment apportée par la présence de l'entreprise PSA Peugeot Citroën au sein du projet. Je tiens donc à remercier Marc Courteaux, Philippe Lapierre, Jérôme Lardinois ainsi que toute l'équipe MMBV qui ont apporté un regard critique, constructif et applicatif à l'ensemble des résultats et problématiques auquel nous avons dû faire face durant cette aventure. Il est inéluctable que je vous adresse mes plus profonds remerciements pour le financement que vous avez su m'accorder mais bien au-delà, j'estime que les moments passés au sein de l'équipe me permettront d'appréhender avec efficacité mes missions futures dans le milieu industriel. Les temps veulent que ces futures missions se déroulent

ailleurs, mais grâce à vous, je débarquerai avec un bagage solide pour mon intégration dans ce nouvel environnement.

Je tiens à remercier grandement Mme Anne-Françoise Gournes-Lorenzon pour avoir présider le jury de thèse, Mr Philippe Jacquet et Mme Anna Fraczekiewicz pour avoir eu le courage de rapporter le manuscrit ainsi que Mr Jérémy Epp et Mr Alain Hazotte pour leur examen de ces travaux. Je dois admettre que l'implication de l'ensemble des membres du jury dans l'évaluation des travaux a su me conférer un nouveau gain de confiance dans l'utilité des résultats proposés. Par ailleurs, vous avez su convertir l'épreuve terrifiante et tant appréhendée des questions en un échange scientifique captivant et hors du temps, je pense qu'il est difficile d'imaginer mieux lors d'une soutenance de thèse.

Les travaux présentés dans ce document n'auraient pu être autant aboutis sans la vaste expérience de l'équipe de recherche dans laquelle j'ai eu l'honneur d'être immergé durant cette période de doctorat. Il me sera impossible d'oublier les moments passés avec chacun des membres de l'équipe 303 à qui je dois la grande majorité de mon apprentissage. Je tiens particulièrement à remercier Moukrane Dehmas, Guillaume Geandier et Benoit Denand pour leur accompagnement sans faille dans la réalisation et la discussion des résultats expérimentaux constituant le cœur de ce travail de recherche. Je tiens d'autre part à remercier Hugo P. Van Landeghem pour avoir grandement contribué à la compréhension des microstructures à l'azote au travers de la collaboration que nous avons pu avoir durant cette fin de thèse.

Dans la même optique, la qualité et le degré de confiance des résultats issus de mes travaux sont dus en grande partie à celles des membres des centres de compétences de Microscopie (MEM) et de Métallographie qui ont toujours su m'épauler efficacement et sans hésitation. Je remercie grandement Christine Gendarme pour ses formations en microscopie et surtout pour son implication dans le développement des protocoles de mesures en microsonde (initiés par Pierre Noyrez), sans lequel, cette thèse aurait difficilement vu le jour. J'adresse également mes remerciements à Jaafar Ghanbaja et Sylvie Migot pour avoir mené à bien les observations MET. Je ne peux m'abstenir de remercier Mr Erwan Etienne, en charge du service métallographie qui s'est toujours efforcé de trouver une solution (et même très souvent plusieurs) aux nombreuses problématiques pratiques auxquelles j'ai été confronté. Plus qu'un collaborateur aux indéterminables facultés, j'ai pu trouver en lui un ami fidèle. Enfin, j'adresse une forte pensée aux services administratifs et informatiques qui n'ont montré aucune faille lors de mes nombreuses sollicitations.

La réalisation d'une thèse ne peut être dissociée du partage d'une tranche de vie avec d'autres "non-permanents". Et je dois bien reconnaître avoir eu la chance de tomber sur une promotion très riche en solidarité et en convivialité. Merci donc aux éternels Mathieu (Sakham) et Bobby avec qui nous nous sommes lancés conjointement dans la folle épopée de la thèse et également à tous les camarades que j'ai rencontré grâce à elle et avec qui j'ai partagé de splendides moments.

C'est tout naturellement que mes derniers remerciements s'adressent à mes proches, ma famille et mes amis précieux. À tous ces gens qui savent rire à vos côtés pour vous changer les idées dans les moments "outre-thèse", qui savent vous redonner l'énergie de continuer lorsque la vie vous sourit moins et qui, de plus, n'ont pas compté les kilomètres qui nous séparent pour être présents un vendredi matin à entendre parler d'un babélisme scientifique pouvant être assoupissant. Et enfin merci à toi, mon Bômi, pour m'avoir assisté lors de la préparation de la soutenance en me proposant un soutien inébranlable. Je suis maintenant disposé à consacrer tout mon temps dans cette délicieuse nouvelle aventure qui nous attend.

Table des matières

Avant-propos	5
Introduction générale	13
I. Méthodes expérimentales	17
I.1 Présentation de l'acier de l'étude	18
I.2 Enrichissement des éprouvettes	18
I.2.1 Four à thermobalance de laboratoire	18
I.2.1.a Présentation générale	18
I.2.1.b Analyse du mélange gazeux par chromatographie	20
I.2.2 Fours pilotes semi-industriels	23
I.3 Caractérisation des cinétiques de transformations de phases	23
I.3.1 Méthode globale : dilatométrie	23
I.3.2 Suivi <i>in situ</i> : diffraction des rayons-X haute énergie	24
I.3.2.a Dispositif expérimental	24
I.3.2.b Dépouillement des diffractogrammes	25
I.4 Caractérisation des microstructures	29
I.4.1 Observations microstructurales	29
I.4.1.a Attaques chimiques	29
I.4.1.b Microscopie optique	29
I.4.1.c Microscopie électronique à balayage	29
I.4.1.d Microscopie électronique en transmission	30
I.4.2 Quantifications microstructurales	31
I.4.2.a Dosages à la microsonde électronique	31
I.4.2.b Analyse d'images	33
I.4.2.c Mesures de duretés	34
II. Enrichissement des éprouvettes en carbone et en azote	37
II.1 Étude thermodynamique	38
II.1.1 Systèmes Fe-C et Fe-N	38
II.1.2 Système multiconstitué (acier de l'étude)	38
II.2 Théorie des traitements thermochimiques	40
II.2.1 Principe de la réaction de transfert gaz/solide	40
II.2.2 Enrichissements en carbone	41
II.2.3 Enrichissement en azote en phase austénitique	42
II.3 Description du réacteur à 900°C	45

II.3.1	Distribution des temps de séjour	45
II.3.1.a	Principe	45
II.3.1.b	Résultats	46
II.3.2	Circulation des gaz de traitement	48
II.3.2.a	Circulation du méthane	48
II.3.2.b	Circulation de l'ammoniac	49
II.4	Enrichissement en carbone	50
II.4.1	Recherche des paramètres de traitements en conditions de laboratoire	50
II.4.1.a	Calculs préliminaires	50
II.4.1.b	Essais sur éprouvette	51
II.4.2	Transposition des paramètres en conditions semi-industrielles	54
II.4.2.a	Traitement à pression atmosphérique	54
II.4.2.b	Traitement en basse-pression	58
II.5	Enrichissement en azote	60
II.5.1	Thermodynamique de la décomposition de l'ammoniac	60
II.5.2	Exemple de traitement	62
II.5.3	Influence du Kn sur l'enrichissement	65
II.5.4	Caractérisation de l'état brut d'enrichissement	66
II.5.5	Comparaisons aux calculs thermodynamiques	66
II.6	Enrichissements en carbone+azote	70
II.6.1	Enrichissement en azote	70
II.6.2	Enrichissement en carbone	71
II.6.3	Résultats	72
II.7	Conclusion	73

III.Effets du carbone et de l'azote sur les transformations de phases 77

III.1	Aperçu bibliographique	78
III.1.1	Système binaire Fe-N	78
III.1.1.a	Transformations à "haute température"	79
III.1.1.b	Transformations bainitiques	79
III.1.2	Alliages multiconstitués	82
III.1.3	Bilan	83
III.2	États austénitiques	84
III.2.1	Choix des conditions d'austénitisation	84
III.2.2	Composition et paramètre de maille de l'austénite	85
III.3	Cinétiques globales de transformations en conditions isothermes	87
III.3.1	Cycles thermiques	87
III.3.2	Acier de base	89
III.3.2.a	Domaine ferritique et ferrito-perlitique ($B_s < T_{iso} < A_{c3}$)	89
III.3.2.b	Domaine bainitique ($M_s < T_{iso} < B_s$)	92
III.3.2.c	Synthèse	92
III.3.3	Effets du carbone	95
III.3.3.a	Domaine constituant pro-eutectoïde-perlite	95
III.3.3.b	Domaine bainitique	97
III.3.3.c	Synthèse	99
III.3.4	Effets de l'azote : aciers enrichis en azote et carbone+azote	99

III.3.4.a	Domaine haute température ($T > 500^{\circ}\text{C}$)	99
III.3.4.b	Domaine bainitique ($T < 500^{\circ}\text{C}$)	108
III.3.4.c	Synthèse des essais	109
III.4	Suivi <i>in situ</i> de la transformation bainitique isotherme	111
III.4.1	Évolution des fractions de phases	111
III.4.1.a	Acier de base	111
III.4.1.b	Acier enrichi en carbone ($0,57\%_m\text{C}$)	113
III.4.1.c	Aciers enrichis en azote et carbone+azote	114
III.4.1.d	Comparaison des cinétiques	116
III.4.2	Évolution des paramètres de maille	117
III.4.2.a	Évolution du paramètre de maille de la ferrite bainitique	117
III.4.2.b	Évolution du paramètre de maille de l'austénite	119
III.4.3	Éléments sur le mécanisme de transformation bainitique	124
III.5	Conclusion	127

IV. Modélisation des cinétiques de transformation de phases .131

IV.1	Présentation du modèle de calcul	132
IV.1.1	Modélisation des cinétiques de transformation	132
IV.1.1.a	Transformations de phases avec diffusion	132
IV.1.1.b	Cas de la transformation martensitique	134
IV.1.1.c	Organigramme du calcul des cinétiques	134
IV.1.2	Prise en compte de la variation de teneur en carbone	135
IV.2	Mise en données du modèle	137
IV.2.1	Détermination des paramètres des lois cinétiques	137
IV.2.2	Paramètres associés aux transformations ferritique et perlitique	138
IV.2.2.a	Température A_3	138
IV.2.2.b	Température A_1	139
IV.2.2.c	Température T_H	139
IV.2.2.d	Fraction maximale de ferrite	139
IV.2.2.e	Paramètres cinétiques	140
IV.2.3	Paramètres associés à la transformation bainitique	140
IV.2.3.a	Température B_s	140
IV.2.3.b	Évolution de la fraction maximale	141
IV.2.3.c	Variation des paramètres cinétiques	141
IV.2.3.d	Prise en compte d'un enrichissement local en carbone	141
IV.2.4	Paramètres associés à la transformation martensitique	142
IV.2.5	Calcul de la dureté	143
IV.3	Application du modèle : comparaison calcul expérience	144
IV.3.1	Cinétiques en conditions isothermes	144
IV.3.1.a	Acier de base	145
IV.3.1.b	Acier à $0,57\%_m\text{C}$	145
IV.3.2	Cinétiques en conditions anisothermes	147
IV.3.2.a	Acier de base	147
IV.3.2.b	Acier à $0,57\%_m\text{C}$	149
IV.4	Prise en compte des effets de l'azote	149
IV.4.1	Description du modèle de calcul	149
IV.4.2	Mise en donnée du modèle	152
IV.4.2.a	Détermination des paramètres des lois cinétiques	152

IV.4.2.b Paramètres associés à la formation du constituant "haute température"	152
IV.4.2.c Paramètres associés à la transformation bainitique	153
IV.4.2.d Paramètres associés à la transformation martensitique	154
IV.4.2.e Calcul de la dureté	154
IV.4.3 Cinétiques en conditions isothermes	155
IV.4.4 Cinétiques en conditions anisothermes	155
IV.5 Application : échantillons à gradients de composition chimique	158
IV.5.1 Mise en œuvre expérimentale	158
IV.5.2 Paramètres d'entrée pour les simulations sur les échantillons à gradient	161
IV.5.3 Éprouvettes à gradient de concentration en carbone	161
IV.5.4 Éprouvettes à gradient de concentration en carbone et en azote	162
IV.5.4.a Éprouvettes enrichies en azote uniquement	162
IV.5.4.b Éprouvettes enrichies en carbone+azote	163
IV.6 Conclusion	164

Conclusion générale	167
--------------------------------------	------------

Références bibliographiques	172
--	------------

Annexes	188
--------------------------	------------

Introduction générale

D'un point de vue industriel, les pièces de pignonnerie sont utilisées dans une multitude d'applications pour la transmission de l'énergie mécanique. Dans le secteur automobile en particulier, de telles pièces sont utilisées pour la conception des boîtes de vitesses (pignons et arbres de transmission). D'un point de vue mécanique, les pièces de pignonnerie sont sujettes à deux types de sollicitations principales : l'application de chocs de forte intensité au niveau des dentures et des efforts de fatigue dus à des contraintes de flexion générées en flanc et au pied des dentures lors du contact de deux éléments de pignonnerie. Il est évident que ce type d'application ne fait pas exception au développement de systèmes de transmission de plus en plus performants, ce qui implique des sollicitations mécaniques de plus en plus drastiques sur les différents éléments et nécessite donc le développement de matériaux toujours plus résistants. Pour répondre à ces sollicitations mécaniques, les procédés de traitements thermochimiques de surface représentent la solution la plus répandue pour la mise en service des pièces de pignonnerie automobile. Le traitement de carbonitruration, dont il est question dans cette étude, est constitué de deux étapes distinctes. Dans un premier temps, la surface des pièces est enrichie en carbone et en azote par diffusion en phase austénitique après une réaction de décomposition en surface de molécules gazeuses introduites dans l'enceinte de traitement. Les profondeurs de diffusion des éléments interstitiels visées varient suivant la géométrie de la pièce et son niveau de sollicitation. Après la phase d'enrichissement, la pièce est trempée afin de lui conférer les gradients de microstructures et de propriétés mécaniques adéquats. Il est en effet important d'obtenir une structure de trempe en surface qui présente une dureté élevée et engendre des contraintes résiduelles de compression, nécessaires aux propriétés d'emploi des pièces finales.

Avec les contraintes environnementales et mécaniques sévères apparues ces dernières années, les acteurs industriels se tournent vers des procédés dits "basse-pression" en plein essor pour la mise en service de pièces cémentées ou carbonitrurées. En effet, l'enrichissement des pièces sous basse pression limite l'oxydation superficielle des pièces traitées du fait des faibles quantités de gaz introduites dans les enceintes de traitement, avec pour effet d'obtenir des pièces présentant de meilleures propriétés mécaniques. D'autre part, la possibilité de refroidir les pièces traitées par trempe au gaz permet d'éviter l'utilisation d'huiles de trempe, supprimant ainsi les étapes de nettoyage des pièces après trempe en immersion et diminuant l'impact environnemental du traitement. Enfin, la faible oxydation de la surface des pièces associée aux faibles déformations provoquées par le refroidissement à vitesse modérée lors des trempes au gaz couramment mises en œuvre permet dans certains cas la suppression des étapes de rectification par usinage de l'extrême surface des pièces.

Une étude préliminaire menée par l'entreprise PSA Peugeot Citroën a par ailleurs montré l'intérêt d'un traitement des pignons de boîte de vitesse par le procédé de carbonitruration suivi d'une trempe au gaz pour atteindre à la fois une résistance aux chocs et une tenue à la

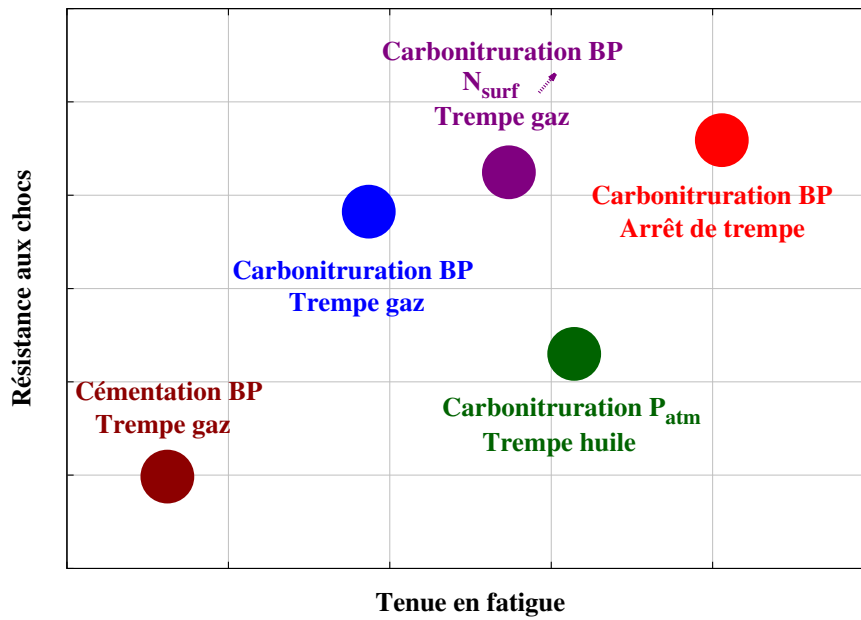


Fig. .1: Résistance au choc et tenue en fatigue de pignons traités suivant différents procédés. Résultats issus d'une étude menée en interne au centre de recherche et développement de l'entreprise PSA Peugeot Citroën.

fatigue élevée comme l'illustre qualitativement la figure .1. Au regard de ces résultats avantageux, le concepteur automobile manifeste donc un intérêt prononcé pour l'application du procédé de carbonitruration en basse pression pour la production de pièces de transmission à l'échelle industrielle.

Cependant, la variation de différents paramètres entre les différents essais (compositions en carbone et en azote en surface, gradients de composition dans la couche superficielle, conditions de refroidissement, ...) complique la compréhension des mécanismes responsables de l'amélioration des caractéristiques mécaniques et les paramètres optimum de traitement sont donc difficiles à définir pour ce nouveau procédé.

Ainsi, un premier travail bibliographique a été lancé [1] pour faire un état de l'art sur les traitements de carbonitruration des aciers et leur modélisation à la fois sur les aspects "procédé" (traitement d'enrichissement en carbone et en azote sous basse pression) et sur la formation des microstructures lors du refroidissement (influence du carbone et de l'azote sur les cinétiques de transformation de phases). Cette étude a montré d'une part que pour "mieux décrire et développer le procédé de carbonitruration basse pression, il est nécessaire de connaître et maîtriser expérimentalement les conditions limites de flux de carbone et d'azote et leurs interactions et de développer des modèles numériques pour prédire les profils de composition en carbone et en azote dans les pièces traitées". D'autre part, elle a mis en évidence que le rôle de l'azote sur les transformations de phases a été relativement peu étudié dans la littérature. Comme nous le reverrons dans notre mémoire, les études concernent principalement le système Fe-N et il y a peu d'éléments dans le système Fe-C-N et encore moins dans les systèmes multiconstitués plus complexes. Aussi par la suite, deux thèses ont été lancées : celle qui fait l'objet de ce travail en collaboration avec PSA Peugeot Citroën centrée sur les évolutions microstructurales lors du refroidissement après carbonitruration. La deuxième thèse, centrée sur l'étude et la modélisation du procédé de carbonitruration a été mise en place dans le cadre du projet national TTA (Traitement Thermique Avancé) de l'IRT-M2P (Institut de Recherche Technologique - Matériaux, Métallurgie et Procé-

dés) [2]. Une troisième thèse a démarré dans ce cadre sur l'étude et la modélisation des contraintes résiduelles lors des traitements de carbonitruration [3]. À terme, il s'agira de maîtriser l'ensemble des étapes de traitement de pièces carbonitrurées en basse-pression et leurs conséquences sur les microstructures et les propriétés mécaniques.

L'objectif de ces travaux est donc l'étude expérimentale des effets de l'enrichissement en carbone et en azote sur les cinétiques de transformation de l'austénite au cours du refroidissement et sur la formation des microstructures et leur modélisation.

Le mémoire est divisée en quatre parties. Dans un premier temps, le matériau de l'étude (acier 23MnCrMo5) ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées seront présentés.

De manière à bien identifier les effets des enrichissements en éléments interstitiels, il est nécessaire de mesurer les cinétiques de transformations de phases sur des éprouvettes d'acier de compositions chimiques homogènes en carbone et en azote dans un domaine de composition représentatif du cas industriel. C'est pourquoi la première étape cruciale des travaux a consisté à mettre au point un protocole d'enrichissement permettant d'obtenir des éprouvettes de compositions contrôlées. La mise au point des conditions de traitement pour l'enrichissement en carbone puis en azote et carbone+azote sera détaillée dans le deuxième chapitre.

L'étude expérimentale des cinétiques de transformations de phases sera par la suite menée en conditions isothermes sur les éprouvettes de composition chimique homogène ainsi que les analyses microstructurales par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Le rôle du carbone et de l'azote sur les cinétiques de transformation bainitique sera étudié de manière plus approfondie par le suivi *in situ* des cinétiques par diffraction des rayons-X haute énergie (rayonnement synchrotron) et l'analyse des microstructures *post mortem* en microscopie électronique en transmission. Certains résultats issus d'un travail de post doctorat (Hugo P. Van Landeghem) mis en place en parallèle à notre thèse pour des analyses en microscopie électronique en transmission haute résolution sur nos échantillons seront également intégrés.

Un modèle permettant de prévoir les cinétiques de transformation de l'austénite enrichie en carbone et en azote au cours du refroidissement sera finalement développé. Une approche globale où les cinétiques de transformations isothermes sont décrites par des lois de type Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov et où les effets du carbone et de l'azote sont pris en compte sur les paramètres cinétique sera présentée. Un principe d'additivité sera utilisé pour calculer les cinétiques au cours du refroidissement. Les résultats du calcul seront d'abord validés par rapport aux résultats expérimentaux obtenus pour des éprouvettes homogènes en carbone, en azote et en carbone+azote lors de refroidissements continus. Les premiers résultats obtenus sur des éprouvettes présentant des gradients de composition en carbone et en azote seront analysés et comparés aux mesures.

CHAPITRE I

Méthodes expérimentales

La compréhension des mécanismes de transformation de phases dans une couche carbonitrurée passe dans un premier temps par l'étude expérimentale des transformations isothermes et en refroidissement continu sur des éprouvettes de composition homogène. Il apparaît donc qu'une étape essentielle au bon déroulement des travaux envisagés dans ce projet réside dans la mise au point de procédés d'enrichissement permettant l'élaboration des éprouvettes à différentes teneurs en carbone et azote. Ce chapitre détaille les moyens expérimentaux mis en œuvre pour mener à bien les différentes étapes de l'étude.

Une courte description de l'acier de base de notre étude sera tout d'abord effectuée. Puis, il s'agit de décrire les différentes installations de traitement thermochimique utilisées pour l'enrichissement de nos éprouvettes ainsi que les différentes techniques permettant le suivi de l'enrichissement qui leur sont associées. Les équipements de caractérisation des cinétiques de transformation de phases sont ensuite détaillés. L'accent sera porté plus particulièrement sur l'acquisition et le traitement des données cinétiques obtenues par diffraction des rayons-X *in-situ*. Enfin, les différentes techniques de caractérisations microstructurales à différentes échelles seront décrites ainsi que les différentes problématiques rencontrées pour leur mise en place.

I.1. Présentation de l'acier de l'étude

L'acier de base de l'étude est l'acier 23MnCrMo5, utilisé par PSA pour la fabrication de pignons de boîtes de vitesses automobiles ; le tableau I.1 présente la composition chimique du lopin dans lequel ont été prélevées les éprouvettes. Le lopin initial, fourni par la société Asco-Industries, est issu de la coulée 80428 (repère de l'aciériste), la figure I.1(a) présente son histoire thermomécanique. Élaboré par coulée continue, ce dernier est d'abord laminé à chaud jusqu'à réduire son diamètre à 80 mm. L'étape d'austénitisation à $A_{c3}+50^{\circ}\text{C}$ suivi du recuit à 625°C permet la précipitation de nitrures d'aluminium AlN permettant de ralentir la croissance des grains austénitiques, évitant ainsi le phénomène de croissance anormale des grains lors des traitements thermiques ultérieurs [4, 5]. Afin de posséder des éprouvettes homogènes chimiquement, ces dernières sont prélevées dans le sens longitudinal du lopin en évitant les zones de peau et de cœur en raison des phénomènes de macro-ségrégation (figure I.1(b)). Pour nos expériences, nous utiliserons des éprouvettes de géométries tubulaire et lamellaire (figure I.2), chacune ayant une épaisseur de paroi de 0,5 mm de manière à réduire la durée des traitements d'enrichissement en carbone et en azote.

L'observation de la microstructure du lopin dans le sens longitudinal (sens de laminage) révélée par attaque nital (figure I.3(a)) montre la présence de bandes alternées de ferrite et de perlite apparaissant respectivement en clair et en sombre sur la micrographie. Ce phénomène est dû à la présence de bandes de ségrégations chimiques (notamment en chrome et en manganèse) initiées lors de la solidification de l'acier [6, 7]. L'acier initial contient par ailleurs des inclusions non-métalliques de sulfure de manganèse (MnS) comme le montre la micrographie I.3(b). Ces inclusions sont également formées lors de l'élaboration de l'acier. Elles sont alignées sur les bandes riches en manganèse (bandes perlitiques) et leur quantité est normale au regard de la composition en soufre de cet acier industriel [8].

C	Mn	Cr	Mo	Si	Ni	Cu	Al	V	Nb	N	S	P	O
0,246	1,210	1,310	0,100	0,237	0,184	0,233	0,016	0,008	0,003	0,018	0,029	0,015	0,0013

Tab. I.1: Composition chimique de l'acier de base (valeurs en $\%_m$). Les analyses chimiques ont également détecté des teneurs résiduelles en B, Ca, Ti, As, Sn, Sb, Te et Bi.

I.2. Enrichissement des éprouvettes

I.2.1. Four à thermobalance de laboratoire

I.2.1.a. Présentation générale

Pour la mise au point des essais d'enrichissement en carbone et/ou azote par transfert de matière gaz-solide à haute température, nous avons utilisé un four de laboratoire vertical présenté à la figure I.4, souvent utilisé par le passé pour des applications similaires [9, 10, 11].

Les parois du réacteur tubulaire ($\phi=50$ mm) sont en alumine (Al_2O_3), matériau permettant de limiter les réactions de craquage des molécules gazeuses à sa surface [12]. Le chauffage de l'enceinte est effectué à l'aide de deux résistances électriques et la température est régulée au moyen d'un thermocouple placé à mi-hauteur de la zone isotherme du réacteur (d'une hauteur d'environ 10 cm).

Les échantillons sont suspendus dans la zone isotherme par des fils de nickel (insensible aux réactions de cémentation et nitruration) à un système de thermobalance situé à l'extérieur du réacteur. Le fléau contenu dans le module de pesée est relié à un système d'ac-

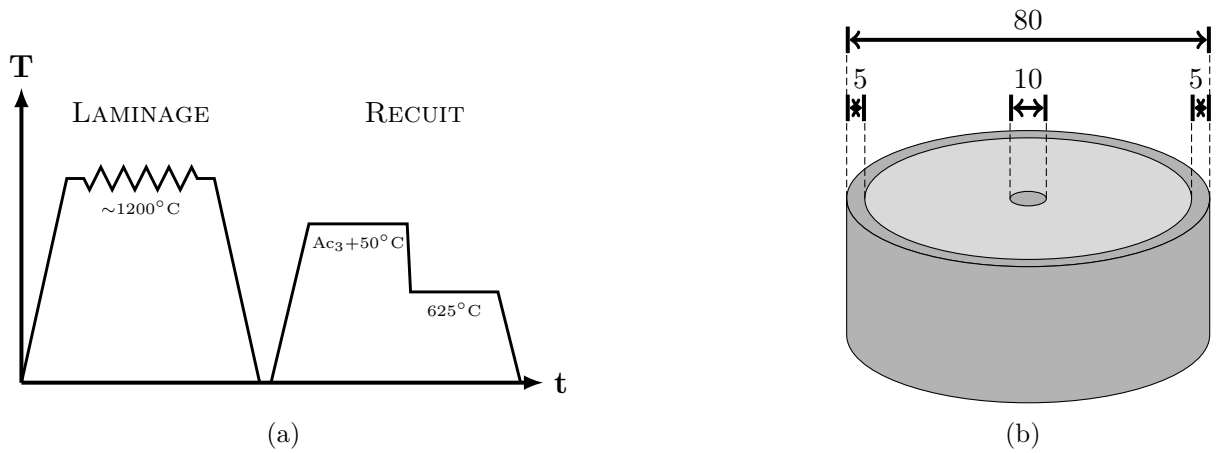


Fig. I.1: (a) Traitements thermomécaniques appliqués au lopin d'acier initial (échelle de temps non représentative).
(b) Zone de prélèvement des éprouvettes (en gris clair) au sein du lopin - dimensions en mm.

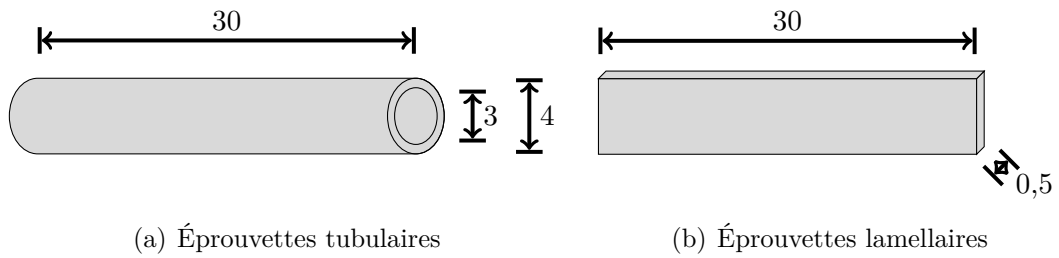


Fig. I.2: Géométries des éprouvettes utilisées - dimensions en mm.

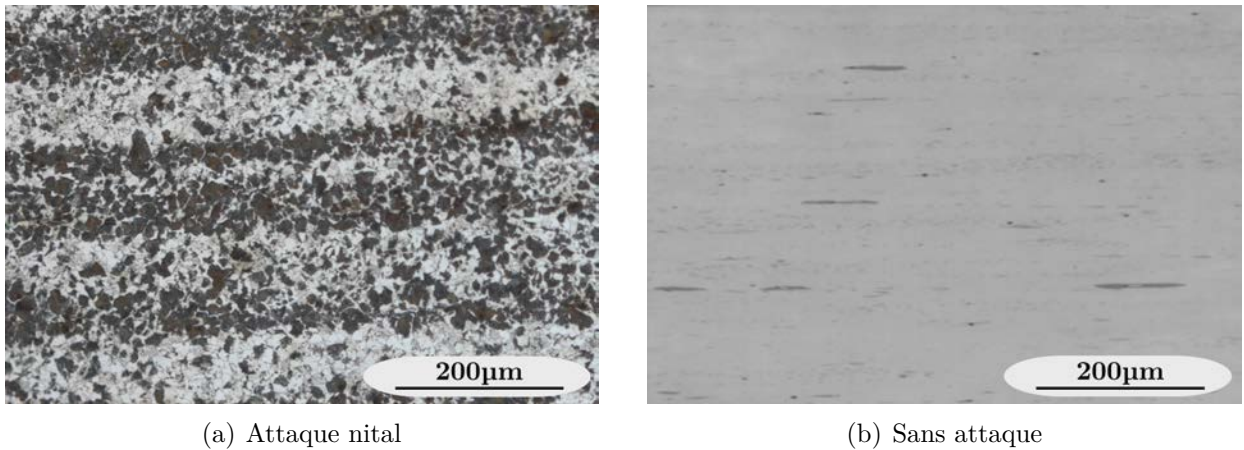


Fig. I.3: Observation en microscopie optique de la structure initiale de l'acier de base dans le sens longitudinal du lopin.

quisition permettant de suivre en continu l'évolution de la prise de masse des échantillons et ainsi de contrôler leur enrichissement.

L'injection des gaz de traitement dans le réacteur et la composition du mélange gazeux sont contrôlés par le biais de débitmètres massiques. L'injecteur est également constitué d'alumine pour les mêmes raisons que les parois du réacteur. En présence d'ammoniac (gaz pouvant endommager le système de mesure de prise de masse), du diazote (N_2) est injecté comme gaz protecteur dans le module de pesée.

La sortie des gaz s'effectue par la partie basse du réacteur tubulaire. Pour l'analyse de la composition du mélange gazeux en sortie par chromatographie, les prélèvements gazeux sont réalisés directement sur le circuit d'évacuation à l'aide d'une vanne triple. Cet aspect est détaillé dans la section suivante.

En fin de traitement, les échantillons sont refroidis par trempe à l'huile à température ambiante. Lors de la trempe, le clapet est ouvert quelques secondes avant le détachement manuel des échantillons afin de limiter leur contact avec l'air.

I.2.1.b. Analyse du mélange gazeux par chromatographie

► Appareillages

La chromatographie en phase gazeuse [13] est une technique d'analyse basée sur la séparation des espèces d'un mélange par rétention dans une longue colonne remplie d'une phase solide (phase dite stationnaire). Le passage des molécules gazeuses, portées par un gaz vecteur, s'effectue par capillarité au sein de la phase solide, chaque molécule ayant un temps de passage dans la colonne plus ou moins long en fonction de sa taille et de ses interactions avec la phase solide. Les différentes espèces sont ainsi détectées les unes après les autres en sortie de colonne à l'aide d'un détecteur adapté. C'est pourquoi il est important d'adapter la nature de la phase solide en fonction de la nature des composants à séparer et identifier.

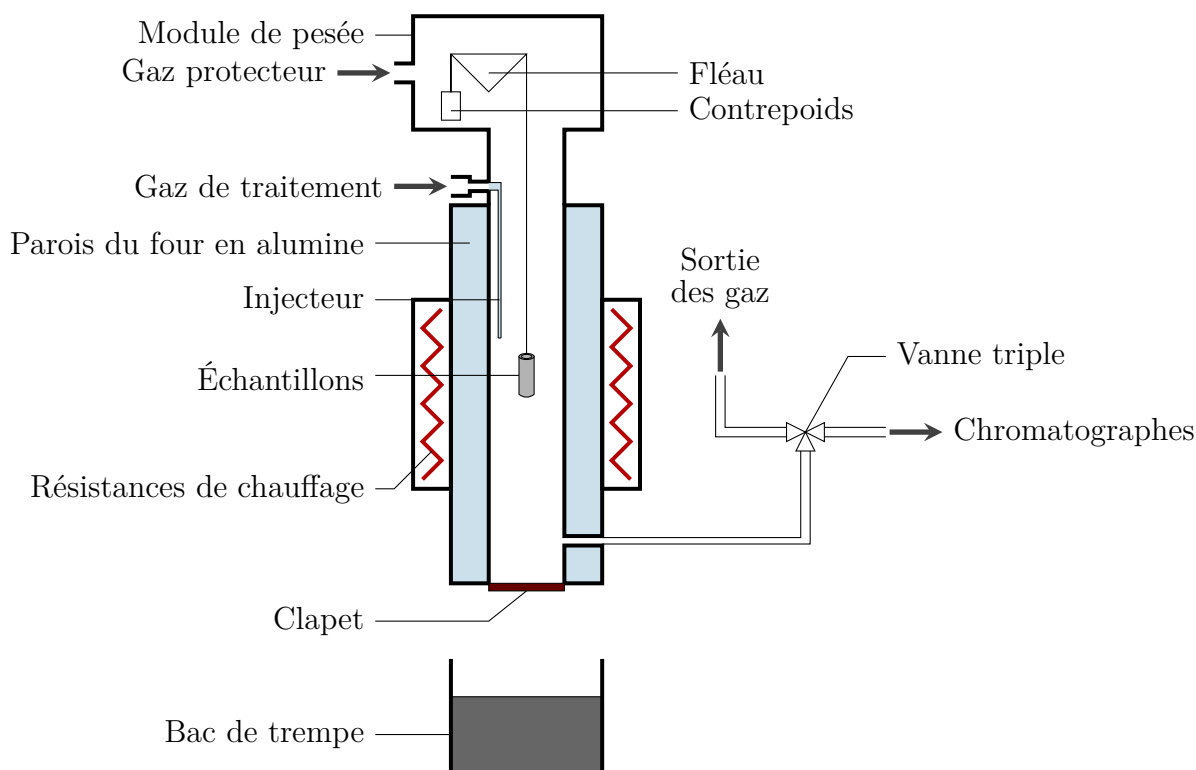


Fig. I.4: Schéma du four à thermobalance couplé avec l'analyse chromatographique.

	Chromatographe C	Chromatographe N
Gaz vecteur	N ₂	He
Colonne	Carbosieve [®]	Porapak N [®]
Dimensions	l=1,2m ϕ =3,175mm	l=1,2m ϕ =6,35mm
Température	100°C	140°C
Détecteur	FID (Flame Ionisation Detector)	TCD (Thermal Conductivity Detector)
Gaz détectés	Hydrocarbures légers (C ₁ → C ₄)	NH ₃ , N ₂ , H ₂ O

Tab. I.2: Configuration des chromatographes pour les analyses en hydrocarbures (C) et en ammoniac (N). Les dimensions et températures indiquées sont relatives à la colonne.

En ce qui concerne nos analyses, nous disposons de deux chromatographes Carlo ErbaTM placés en série sur la ligne d'évacuation des gaz en sortie de four, nous permettant ainsi de réaliser des analyses de composition du mélange gazeux en hydrocarbure (agent cimentant) et en ammoniac (agent nitrurant). Les configurations de chacun des chromatographes sont résumées dans le tableau I.2. Pour plus d'informations concernant les différentes composantes des analyses (mode de détection, composition des colonnes, ...), le lecteur pourra se référer à [14].

► Étalonnages

Dans le but de mesurer la composition des mélanges gazeux en sortie de four, il convient dans un premier temps d'étalonner les chromatographes. Pour nos analyses, nous avons utilisé deux méthodes d'étalonnage :

- **Étalonnage au débitmètre** : cette méthode consiste à mesurer l'intégrale du pic chromatographique pour différentes pressions partielles de l'espèce à doser, injectées dans le four vide à température ambiante. La figure I.5(a) présente à titre d'exemple 3 chromatogrammes acquis lors d'injections de mélanges diazote-ammoniac de proportions différentes (5, 10 et 40% d'ammoniac) où le temps $t=0$ correspond à l'injection du mélange dans la colonne. L'intensité représente la détection des molécules en sortie de colonne, chaque pic représente donc (si la nature de la colonne est correctement choisie) un signal relatif à une espèce séparée lors du passage du mélange dans la phase solide. L'intégrale du pic d'ammoniac (situé à $t=2$ min environ) est alors directement proportionnelle à sa pression partielle dans le mélange. Les injections de mélange gazeux dans le chromatographe sont effectuées après 30 minutes de balayage dans le four afin de s'assurer de l'établissement du régime stationnaire de circulation des gaz dans l'enceinte de traitement. On remonte ensuite à la droite de calibration de l'espèce considérée en traçant la droite reliant l'intégrale du pic (moyennée sur 3 analyses) en fonction de sa pression partielle.

- **Étalonnage par dilution dans un réacteur parfaitement agité (RPA)**¹ : il

1. Un réacteur parfaitement agité est caractérisé par une concentration parfaitement homogène dans l'ensemble de son volume.

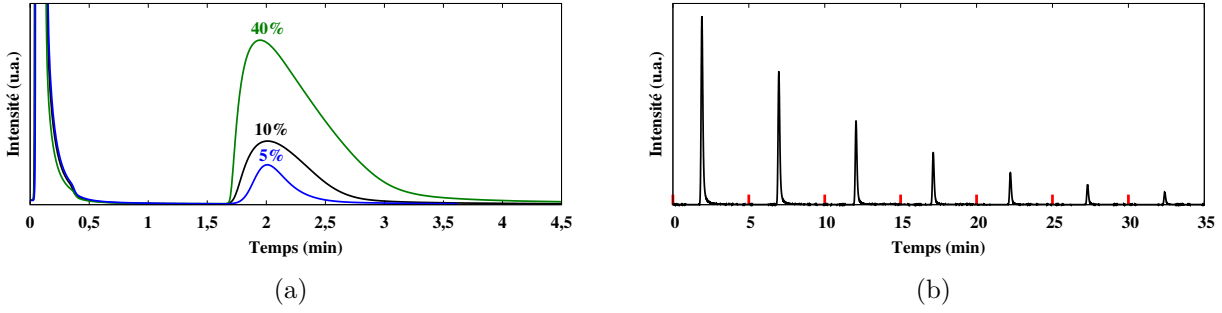


Fig. I.5: (a) Méthode d'étalonnage au débitmètre : chromatogrammes mesurés pour des mélanges diazote-ammoniac contenant 5, 10 et 40% d'ammoniac à température ambiante. (b) Méthode d'étalonnage par dilution en RPA (Réacteur Parfaitement Agité) : chromatogrammes mesurés à différents temps après injection de 10 mL (1%) de méthane dans le réacteur balayé par du diazote à température ambiante - les traits rouges correspondent aux injections du mélange dans la colonne chromatographique.

s'agit pour cette méthode de suivre la dilution d'une quantité prédéterminée d'espèce à doser injectée au temps $t=0$. Des analyses chromatographiques à intervalle de temps constant sont effectuées en sortie du réacteur après l'injection. La figure I.5(b) montre l'évolution de la réponse obtenue à différents instants après injection d'un volume de 10 mL de méthane dans un RPA de 100 mL balayé par du diazote. La concentration volumique en méthane à la sortie du réacteur en fonction du temps varie selon une loi exponentielle décroissante, caractéristique de la dilution dans un RPA :

$$C(t_i) = C_0 e^{-\beta \cdot t_i} \quad (\text{I.1})$$

où β représente la constante du réacteur et C_0 la concentration en méthane au moment de son injection dans le réacteur, ici égale à 1%. À partir de la mesure de l'intégrale des différents pics, on remonte à la valeur de la constante β en traçant la droite $\ln(I_i) = f(t_i)$ (I_i représente l'intégrale du pic du méthane au temps t_i , directement proportionnelle à sa pression partielle). Cette technique permet de réaliser des étalonnages pour des teneurs très faibles largement inférieures à celles atteintes par la méthode d'étalonnage au débitmètre.

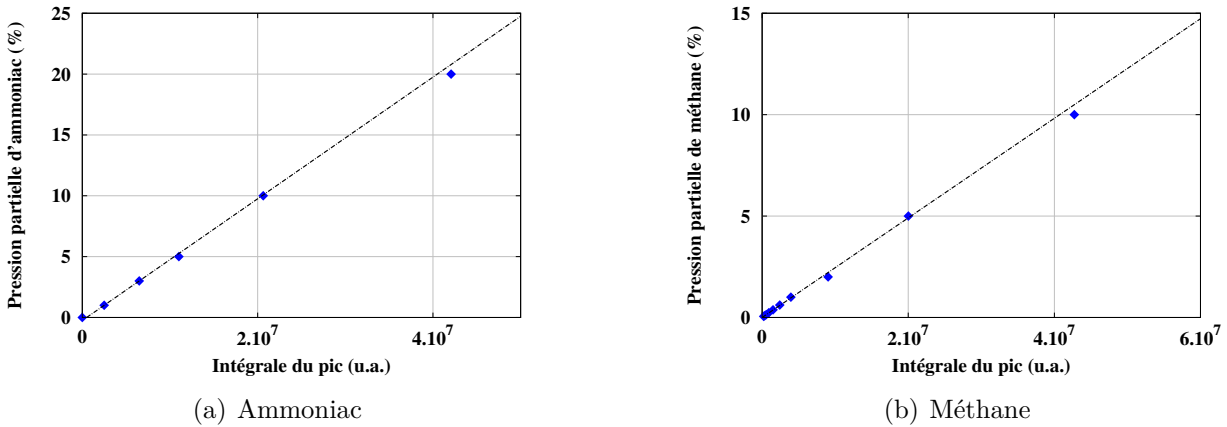


Fig. I.6: Droites d'étalonnage établies pour le dosage du méthane et de l'ammoniac par chromatographie gazeuse.

L'étalonnage pour le méthane a été établi avec la méthode de dilution dans un RPA pour les pressions partielles inférieures à 1% et avec la méthode au débitmètre pour les valeurs supérieures. Concernant le dosage de l'ammoniac, la limite de détection du détecteur utilisé ne permet pas la mesure de pressions partielles inférieures à 0,5%. L'étalonnage a donc entièrement pu être établi avec la méthode au débitmètre. Les droites d'étalonnage obtenues pour chacune des deux espèces sont présentées à la figure I.6.

I.2.2. Fours pilotes semi-industriels

Afin de pouvoir traiter des lots plus conséquents d'éprouvettes, des traitements d'enrichissement dans des fours pilotes semi-industriels ont été réalisés. Deux installations ont été utilisées pour nos essais :

- Des essais à pression atmosphérique ont été réalisés dans un four de marque SOLOTM situé à la Halle des Matériaux de l'École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM) à Nancy. Il s'agit d'un four vertical d'une capacité de 270 L dont la charge utile traitée peut atteindre 70 kg. Le chauffage est assuré par des résistances et le refroidissement par immersion de la charge dans un bac de trempe.

- Nous avons également réalisé des essais d'enrichissement en basse pression dans un four de marque ECMTM situé au centre technique de Belchamp de l'entreprise PSA Peugeot-Citroën. L'installation permet de traiter des charges allant jusqu'à plusieurs centaines de kg à des pressions comprises entre 5 et 20 mbar. Lors du traitement, la charge transite entre deux chambres d'une capacité utile de 130 L : la première constitue la cellule d'enrichissement, chauffée par des résistances en graphite, où est injectée l'atmosphère d'enrichissement des pièces et la seconde constitue la cellule de refroidissement, effectué par trempe au gaz (N₂) à haute pression (20 bar).

I.3. Caractérisation des cinétiques de transformations de phases

I.3.1. Méthode globale : dilatométrie

Le dilatomètre à cycles rapides (DCR), développé au laboratoire, permet la mesure de la déformation absolue des éprouvettes tubulaires et lamellaires lors des cycles thermiques, permettant notamment le suivi des cinétiques globales des changements de phases au sein du matériau. Sur cet appareil, l'échantillon est maintenu verticalement entre deux tiges en silice dans une enceinte placée sous vide secondaire (5.10^{-4} mbar). Le chauffage est assuré par un four à lampes (4x1000 W), le refroidissement est effectué par soufflage d'hélium à la surface de l'échantillon. Les basses températures ont été atteintes par trempe dans un mélange éthanol-azote liquide ($T \sim -175^{\circ}\text{C}$) après refroidissement jusqu'à température ambiante. La température de l'échantillon lors de l'ensemble des traitements est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K (chromel/alumel) soudé par point à mi-hauteur des échantillons. La déformation est mesurée par le déplacement de la tige en silice supérieure à l'aide d'un capteur de type LVDT (Linear Variable Differential Transformer). Le programme d'acquisition calcule automatiquement la déformation ε de l'échantillon :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{I.2})$$

Avec ΔL : variation absolue de la longueur de l'échantillon

L_0 : longueur initiale de l'échantillon

La programmation d'un essai s'effectue par la mise en série de segments définis par :

- Les températures de début et de fin de segment ainsi que sa durée.
- La tension de chauffage maximale et la proportion d'ouverture de la vanne de soufflage du gaz de refroidissement.
- Les coefficients PID (Proportionnelle-Intégrale-Dérivée) permettant la régulation de la température par rapport à la température de consigne.
- Le pas d'acquisition, pouvant atteindre quelques millisecondes pour le suivi des cinétiques très rapides.

Il est à noter que le support en silice ainsi que la tige mobile ont dû être adaptés pour les mesures de dilatation sur éprouvettes lamellaires de faible épaisseur, comme détaillé dans l'annexe 1.

I.3.2. Suivi *in situ* : diffraction des rayons-X haute énergie

Le suivi *in situ* des transformations de phases par DRXHE a pu être réalisé lors de deux campagnes d'essais au sein de deux structures différentes : la ligne P07 du synchrotron DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) à Hambourg et la ligne ID15B de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble.

Cette partie détaille d'abord le dispositif expérimental utilisé à l'ESRF où la majorité des essais de DRXHE ont été réalisés. La différence entre les deux campagnes réside dans le dispositif de traitement thermique utilisé : l'utilisation d'un dilatomètre Bähr à Hambourg nous a permis l'acquisition simultanée du signal dilatométrique lors des traitements. En revanche, le dispositif ETMT (Electro-Thermal Mechanical Test) utilisé à Grenoble ne permet pas de telles mesures. Nous détaillons ensuite la méthode de dépouillement des diffractogrammes acquis, valable pour les essais menés dans les deux structures.

I.3.2.a. Dispositif expérimental

Contrairement à la DRX de surface en laboratoire, l'utilisation de photons X haute énergie permet de collecter le faisceau diffracté après avoir traversé l'échantillon. L'augmentation du volume sondé permet une meilleure statistique de comptage et permet donc de déceler les phases en faible quantité et à une vitesse d'acquisition élevée.

La configuration expérimentale de la ligne ID15B adaptée pour nos essais est présentée à la figure I.7. Ce montage est similaire à celui utilisé lors d'études antérieures [15, 16]. Le

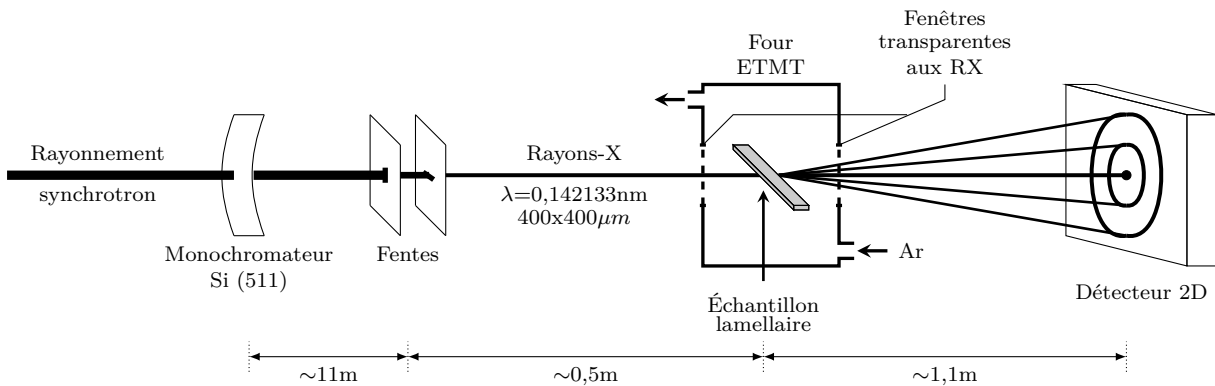


Fig. I.7: Schéma global de la configuration utilisée lors des essais sur la ligne ID15B de l'ESRF.

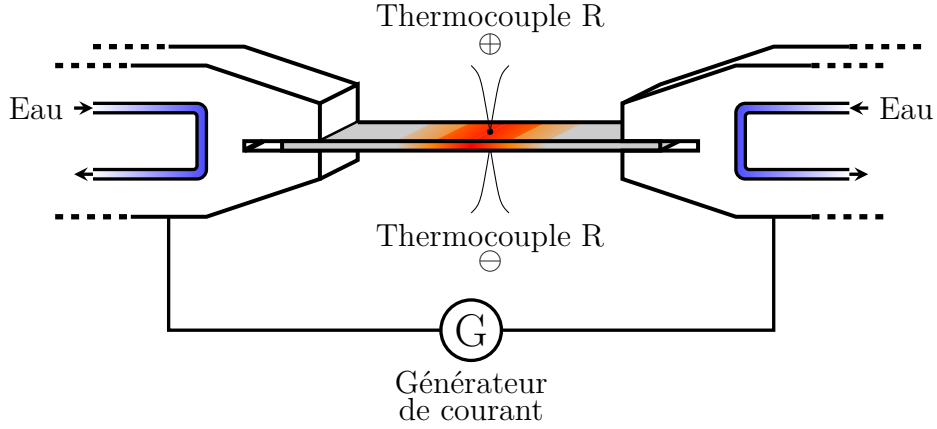


Fig. I.8: Schéma du support échantillon du dispositif ETMT (la partie en rouge représente le volume de l'échantillon chauffé par effet Joule).

rayonnement synchrotron provenant de l'anneau d'accélération est dans un premier temps projeté sur un monochromateur en silicium de type Laue taillé suivant le plan cristallographique (511) permettant l'obtention d'un faisceau de rayons-X monochromatique de longueur d'onde $\lambda=0,142133 \text{ \AA}$, déterminée précisément à l'aide d'un échantillon étalon d'oxyde de cérium (CeO_2). Le système de fentes permet de limiter les dimensions du faisceau de section rectangulaire en ajustant sa surface à $400 \times 400 \text{ }\mu\text{m}^2$. Le choix de la taille des fentes est conditionné d'une part par la géométrie de nos échantillons (le faisceau traverse les 4 mm de la largeur des plaquettes) et d'autre part par le volume homogène en température lors des traitements.

Le dispositif ETMT se présente sous la forme d'une boîte hermétique permettant de travailler sous atmosphère contrôlée (balayage argon pour nos essais) et traversée par le faisceau au moyen de fenêtres en polymère transparentes aux rayons-X. Une représentation schématique du système est présentée à la figure I.8. Le chauffage des échantillons est effectué par effet Joule et maîtrisé à l'aide d'un régulateur PID. La mesure de la température étant biaisée par le passage du courant, les températures mesurées par deux thermocouples de type R (Pt-Rh(13%)/Pt) soudés de part et d'autre des éprouvettes avec des polarités opposées sont moyennées. La mesure de température est ainsi surestimée par un thermocouple et sous-estimée par le second par rapport à la température réelle de l'échantillon. Les thermocouples sont placés au plus proche possible du volume sondé, ce dernier étant visualisé à l'aide d'un pointeur laser permettant d'identifier la position du faisceau de rayons-X.

Les anneaux de Debye-Scherrer, correspondant à la projection des cônes de diffraction des plans cristallographiques sont collectés sur un détecteur 2D plan de type Pixium d'une taille de 2480×1910 pixels avec une taille de pixel de $154 \times 154 \text{ }\mu\text{m}^2$. L'utilisation d'un tel détecteur a permis l'acquisition des clichés de diffraction à une cadence de 20 images par minute durant l'ensemble des traitements thermiques.

I.3.2.b. Dépouillement des diffractogrammes

Deux exemples d'acquisition d'anneaux de Debye-Scherrer sur le détecteur plan, issus d'un échantillon enrichi en azote sont montrés sur la figure I.9. Les deux clichés présentent des anneaux continus et uniformes en intensité le long de la circonférence prouvant à la fois un nombre de grains diffractant suffisant et l'absence de texture des grains. Les différences entre les deux clichés sont dues aux différences de microstructures lors des acquisitions. En effet, le cliché I.9(a) provient d'une acquisition à température ambiante de l'éprouvette enrichie en azote puis trempée tandis que le cliché I.9(b) est obtenu après 5 minutes d'aus-

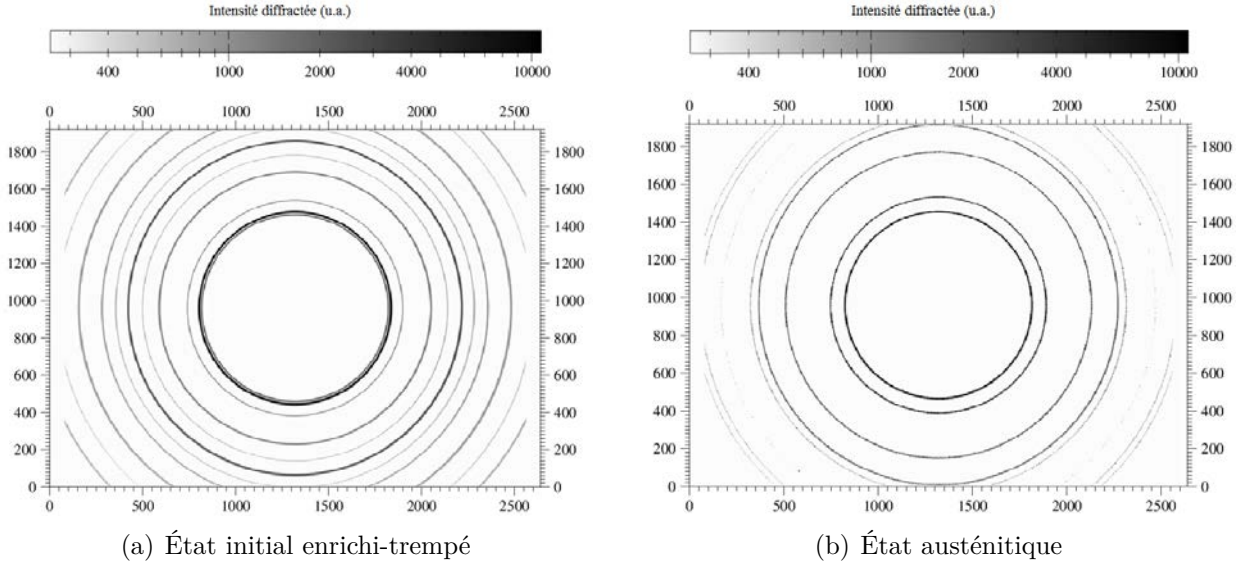


Fig. I.9: Anneaux de Debye-Scherrer obtenus sur un échantillon d'acier enrichi en azote. Les échelles en abscisse et ordonnées représentent les pixels du détecteur 2D.

ténitisation à 900°C. L'intensité diffractée est intégrée de manière circulaire, ce qui conduit à l'obtention de diffractogrammes sous leur format classique $I=f(2\theta)$ présentés à la figure I.10(a).

Pour permettre une analyse quantitative précise des phases en présence, il est nécessaire de s'affranchir du fond continu sur l'intensité diffractée qui est importante dans notre cas à cause des effets marqués des phénomènes de diffusion diffuse au niveau des pieds de pics des phases. Des exemples de spectres obtenus après suppression du fond continu sur les mêmes diffractogrammes que précédemment sont présentés à la figure I.10(b).

Après suppression du fond continu, les diffractogrammes sont dépouillés avec la méthode de Rietveld [17] dont le principe est basé sur l'affinement d'un modèle structural en connaissant les phases diffractant expérimentalement. Cette méthode consiste à ajuster au profil expérimental un profil calculé à partir de paramètres instrumentaux et structuraux, en cherchant à minimiser au sens des moindres carrés les écarts entre ces profils. L'affinement Rietveld a été effectué au moyen du logiciel Fullprof développé par Carvajal et al. [18]. En pratique, cela consiste à renseigner un fichier de données comprenant des paramètres expérimentaux et des renseignements structuraux pour l'ensemble des phases en présence.

• Paramètres imposés :

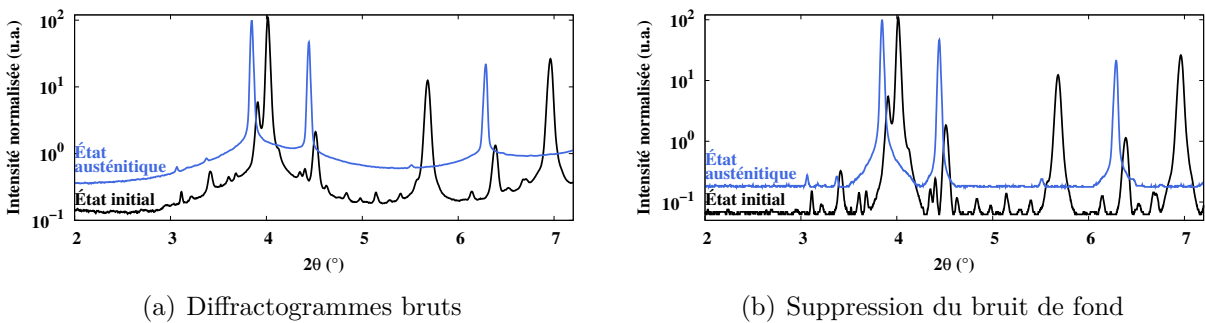


Fig. I.10: Diffractogrammes obtenus après intégration circulaire des clichés présentés à la figure I.9.

- La longueur d'onde du rayonnement utilisé.
- Le facteur *Sycos*, directement dépendant de la distance entre l'échantillon et le détecteur supposée constante. La dilatation des échantillons lors des changements de températures est supposée négligeable devant la distance par rapport au détecteur.
- Les paramètres cristallographiques de chacune des phases diffractante, résumés dans le tableau I.3.
- Le facteur *ATZ*, propre à chaque phase, il permet de calculer les fractions massiques des phases :

$$ATZ_i = Z_i \cdot M_i \quad (I.3)$$

avec Z_i le nombre d'unités élémentaires par maille et M_i la masse molaire de la phase i .

- La fonction choisie pour décrire la forme des pics de diffraction. Dans notre cas, nous utilisons la fonction *Pseudo-Voigt* (PV) qui est une combinaison linéaire d'une contribution Lorentzienne ($\mathcal{L}(2\theta)$) et d'une contribution Gaussienne ($\mathcal{G}(2\theta)$), définie par la relation :

$$PV(2\theta) = \eta \mathcal{G}(2\theta) + (1 - \eta) \mathcal{L}(2\theta) \quad (I.4)$$

où η représente le poids des contributions de chacune des deux fonctions.

• Paramètres ajustés pour chaque phase :

- Les paramètres de maille.
- Le facteur d'échelle S , proportionnel au taux de phase et prenant en compte la masse et le volume de la maille élémentaire ainsi que le coefficient d'absorption de la phase considérée.
- Le facteur de Debye et Waller (*Bover*) permettant de tenir compte de l'agitation thermique au cours des traitements thermiques.
- Le facteur η de la fonction Pseudo-Voigt (Eq. I.4).
- La largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) des pics de diffraction, définie par la fonction de Caglioti :

$$FWHM^2 = u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w \quad (I.5)$$

où les paramètres u , v et w sont les paramètres ajustés par le logiciel.

Phase	Groupe d'espace	ATZ (g/moles de maille)	Positions atomiques				
			Nature	Position de Wyckoff	x	y	z
Ferrite	Im3m	111,694	Fe	2a	0	0	0
Martensite	I4/mmm	111,694	Fe	2a	0	0	0
Austénite	Fm-3m	223,388	Fe	4a	0	0	0
Cémentite	Pnma	718,120	Fe	8d	0,181	0,063	0,337
			Fe	4c	0,044	0,25	0,837
			C	4c	0,881	0,25	0,431
CrN	Fm-3m	264,000	Cr	4a	0	0	0
			N	4b	0,5	0,5	0,5

Tab. I.3: Paramètres cristallographiques de l'ensemble des phases recensées lors des traitements thermiques.

La qualité de l'ajustement est contrôlée par la diminution du facteur de confiance χ^2 dont l'expression est donnée ci-après avec $y_{exp}(2\theta)$ la valeur de l'intensité expérimentale au point θ , $y_{calc}(2\theta)$ la valeur calculée, N le nombre de points expérimentaux et P le nombre de paramètres ajustés :

$$\chi^2 = \left[\frac{\sqrt{\frac{\sum_{2\theta} \frac{1}{y_{exp}(2\theta)} \cdot |y_{exp}(2\theta) - y_{calc}(2\theta)|^2}{\sum_{2\theta} \frac{1}{y_{exp}(2\theta)} \cdot y_{exp}^2(2\theta)}}}{\sqrt{\frac{N-P}{\sum_{2\theta} \frac{1}{y_{exp}(2\theta)} \cdot y_{exp}^2(2\theta)}}}} \right]^2 \quad (I.6)$$

Au cours des dépouillements, les valeurs du facteur χ^2 restaient systématiquement inférieures à 1,5. L'observation visuelle de la comparaison entre les diffractogrammes mesurés et calculés reste néanmoins la méthode la plus fiable pour se rendre compte de la validité de l'ajustement. À titre d'exemple, les comparaisons entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés dans les deux cas précédents sont présentés à la figure I.11. Du fait de l'échelle logarithmique des intensités, Les écarts significatifs apparaissant aux faibles intensités ne sont pas détectables sur la courbe résultant de la différence expérience/ajustement.

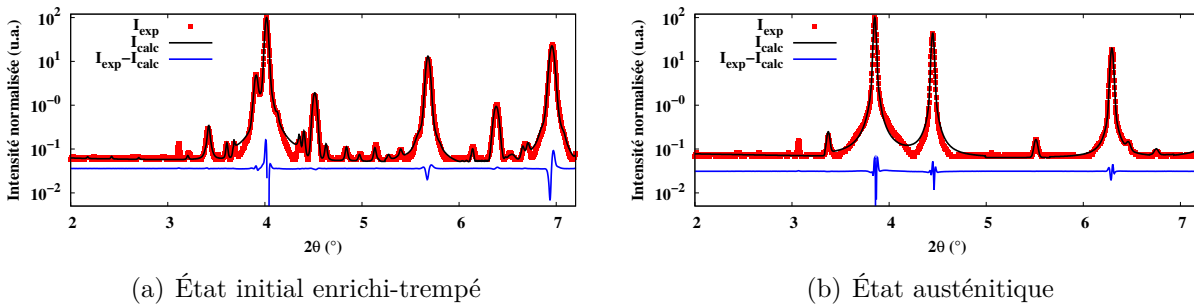


Fig. I.11: Affinement Rietveld sur les diffractogrammes de l'état initial et de l'état austénitique (figure I.10(b)).

I.4. Caractérisation des microstructures

I.4.1. Observations microstructurales

I.4.1.a. Attaques chimiques

Pour les observations en microscopie optique et électronique à balayage, les microstructures de l'ensemble de nos échantillons ont été révélées par attaque nital-4% constituée de 4% volumiques d'acide nitrique dans de l'éthanol. Il est à noter que le temps d'attaque est variable suivant la composition chimique de l'éprouvette. En effet, s'il suffit de quelques secondes (~ 5 s) pour attaquer les échantillons des aciers de base et enrichis en carbone, l'attaque des échantillons contenant de l'azote nécessite un temps d'immersion dans le nital d'environ 1,5 min.

Les anciens joints de grains austénitiques ont été révélés à partir de structures trempées au moyen de deux réactifs d'attaque :

- **Réactif de Béchet-Beaujard :**

- Solution aqueuse d'acide picrique saturée
- Ajout d'acide chlorhydrique saturé dans l'eau (~ 5 gouttes pour 100mL de réactif)
- Ajout d'alkylsulfonate de sodium (détergent commercialisé sous le nom de Teepol[®]) à raison de 5% du volume total

Utilisé à chaud (50°C) sur les échantillons d'aciers de base et enrichis en carbone présentant des structures brutes de trempe, ce réactif permet d'attaquer les éléments ségrégés aux joints de grains à haute température (le phosphore notamment) conduisant à l'apparition de zones sombres lors de l'observation en microscopie optique. Le temps d'immersion nécessaire pour l'attaque est d'environ 2 minutes pour nos alliages.

- **Réactif picral :**

Constitué d'une solution saturée d'acide picrique dans de l'éthanol, ce réactif permet de faire apparaître différents types de microstructures, notamment dans les aciers à l'azote. L'avantage pour notre application réside dans le fait que les zones avoisinant les anciens joints de grains austénitiques s'attaquent beaucoup plus lentement que les zones au cœur des grains. En appliquant un temps d'attaque raisonnable (environ 10 s) sur nos échantillons trempés d'aciers enrichis en azote et en carbone+azote, on discerne nettement les anciens joints de grains apparaissant en clair sur les micrographies optiques.

I.4.1.b. Microscopie optique

Un microscope optique ZeissTM Axioplan 2 nous a permis l'observation des microstructures jusqu'à un grossissement de $\times 1250$. Équipé d'une caméra numérique couleur AxioCam couplée au logiciel d'acquisition Axiovision 4, le microscope a permis d'obtenir des images haute-résolution des microstructures observées.

I.4.1.c. Microscopie électronique à balayage

Pour l'observation plus fine des microstructures, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) JeolTM Quanta 600-F équipé d'une source d'électrons à émission de champ. La tension d'accélération pouvant varier de 200 V à 30 kV, ce microscope permet l'acquisition d'images à haute résolution tant en électrons secondaires (SE - contrastes de topographie) qu'en électrons rétro-diffusés (BSE - contrastes de composition chimique) mais

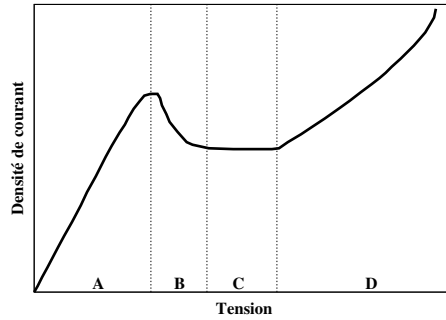


Fig. I.12: Tracé schématique d'une courbe de calibration du courant pour l'amincissement électrolytique. A. Attaque électrochimique. B. Formation de la couche visqueuse. C. Amincissement. D. Corrosion.

également des analyses semi-quantitatives en spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) à l'aide d'un détecteur BrückerTM SDD (Silicon Drift Detector) couplé au logiciel d'acquisition Esprits.

I.4.1.d. Microscopie électronique en transmission

► Préparation des lames minces

Les lames minces ont été réalisées dans le sens longitudinal des éprouvettes de géométrie lamellaire. Leur préparation a nécessité plusieurs étapes :

- **Amincissement mécanique** : dans un premier temps, il s'agit de réduire manuellement l'épaisseur des échantillons par abrasion au papier de granulométrie 1200. Les feuillets ainsi obtenus doivent présenter une épaisseur de 50 à 90 μm . Des pastilles de 3 mm de diamètre sont ensuite prélevées dans les feuillets à l'emporte pièce.

- **Amincissement électrolytique** : les pastilles sont ensuite percées électrolytiquement dans un amincisseur électrolytique Tenupol-5 de StruersTM. L'électrolyte utilisé est composé de 5% en volume d'acide perchlorique (HClO_4) et 95% d'acide acétique (CH_3COOH) refroidi à une température comprise entre 5 et 10°C. Avant chaque perçage, il convient de déterminer la tension adéquate pour l'amincissement le plus homogène de la pastille. Pour ce faire, nous traçons la courbe de densité de courant idéale, représentée schématiquement à la figure I.12. La tension idéale à appliquer doit correspondre à la formation de la couche visqueuse la plus épaisse possible, c'est à dire à la limite du domaine de corrosion de l'échantillon. Cette tension dépend du flux de circulation de l'électrolyte et de la température principalement. Pour nos échantillons, cette tension varie entre 24 et 27 V. La détection du perçage de la pastille est effectuée automatiquement à l'aide d'une diode luminescente et d'un détecteur de lumière placés de part et d'autre de l'échantillon.

- **Amincissement ionique** : en guise de finition, les pastilles percées sont ensuite amincies dans un PIPS (Precision Ion Polishing System) GatanTM 691 afin d'élargir la partie mince utile des lames. De plus, contrairement à l'amincissement électrolytique, cette technique n'est pas sujette à d'éventuels effets d'attaque préférentielle au sein des microstructures. Muni d'un double canon, l'appareil permet de bombarder de manière alternative les lames de part et d'autre avec des ions Ar^+ . La tension d'accélération utilisée est de 2,4 kV. En début d'amincissement les angles d'incidence des faisceaux d'ions avec l'échantillon sont de +6° et -6°. Les angles sont ensuite diminués de $\pm 1^\circ$ toutes les 30 min jusqu'à atteindre 2°.

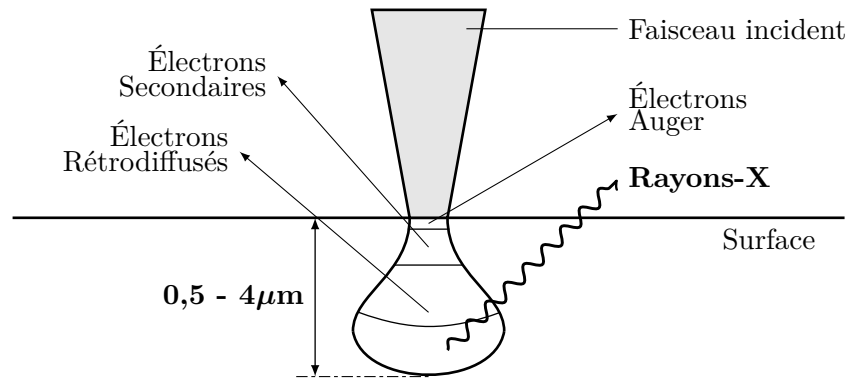


Fig. I.13: Schéma de la poire d'interaction générée lors de l'excitation d'une surface solide par un faisceau d'électrons et principales émissions électroniques résultantes.

► Microscopes et techniques utilisées

Les lames minces ont été analysées au moyen de deux microscopes électroniques en transmission (MET) de l'IJL.

Le microscope PhilipsTM CM200 nous a permis l'acquisition des images en champ clair et en champ sombre sous une tension d'accélération de 200 kV. Les clichés de diffraction en sélection d'aire ainsi que les clichés de microdiffraction ont également été obtenus.

Le microscope JeolTM ARM 200F, grâce à sa très haute résolution pouvant atteindre 0,2 nm et au système de microanalyse X JeolTM DRY SD qui lui est associé, nous a permis d'effectuer des dosages et des cartographies chimiques à des échelles nanométriques sur nos échantillons.

I.4.2. Quantifications microstructurales

I.4.2.a. Dosages à la microsonde électronique

Pour les besoins de l'étude, il est important de pouvoir doser la quantité d'azote et de carbone introduite dans les échantillons enrichis. Ces dosages ont été réalisés à l'aide d'une microsonde électronique JeolTM JXA 8530-F comprenant un canon à électrons à émission de champ. Cette technique est basée sur l'analyse par WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) des rayons-X émis par l'interaction entre les électrons incidents et les éléments constituant le matériau à analyser. Cependant, le dosage des éléments légers par une telle technique est très délicat car de nombreux facteurs physiques perturbent la détection de ces éléments [19] :

- L'excitation des éléments légers par le faisceau d'électrons incident n'est pas favorable à la production de rayons-X indispensables pour la quantification.
- Les matrices comprenant des éléments lourds ont tendance à fortement absorber les rayons-X émis par les éléments légers, d'autant plus si ceux-ci sont générés dans la partie inférieure de la poire d'interaction électrons/matière (figure I.13).
- La forme, l'intensité ainsi que la position des pics associés aux éléments légers varient suivant l'état de liaison de ces derniers (solution solide, précipité, ...)

Pour pallier à ces difficultés, des méthodes de calibration propres à la quantification du carbone et de l'azote en solution solide martensitique ont été mises au point. Pour

Étalon	% _m C	% _m Cr	% _m Mn
Fer	<0,01	-	-
16MnCr5	0,181	0,8	1
37CrS4	0,388	0,98	-
C55	0,542	-	-
C70	0,758	-	-
100Cr6	0,926	1,61	-
Cémentite	6,67	-	-

Tab. I.4: Composition chimique des aciers utilisés pour l'étalonnage des dosages carbone à la microsonde électronique.

l'ensemble des analyses d'éléments légers, nous avons utilisé un faisceau incident accéléré à 7,5 kV. De plus, elles ont été établies en présence d'une plaque de cuivre refroidie à l'azote liquide placée au dessus de l'échantillon (doigt froid) permettant de capter les particules hydrocarbonées, ce qui évite leur dépôt à la surface des échantillons. La première étape déterminante pour la qualité de l'analyse des éléments légers réside dans la préparation des échantillons et des témoins qui nécessite beaucoup de précautions afin d'éviter des pollutions en carbone notamment. Les échantillons, enrobés dans un alliage métallique à bas point de fusion (54%_mBi, 26%_mSn et 20%_mCd), sont polis avec des suspensions colloïdales d'alumine (Al₂O₃) jusqu'à une granulométrie de 0,1 μ m puis rincés au méthanol et séchés sous vide primaire dans une étuve à 70°C. Avant d'être placés dans la chambre d'analyse, les échantillons sont nettoyés dans un plasma cleaner GatanTM Solarius 950 pendant 4 minutes avec un plasma O₂/H₂.

Pour le dosage de l'azote, l'utilisation d'un faisceau accéléré à 7,5 kV avec une intensité de 200 nA nous a permis de réaliser des dosages précis à l'aide d'un unique témoin de nitrure de fer Fe₄N vérifié stœchiométrique par SDL (Spectrométrie à Décharge Luminescente) dont l'analyse constitue notre valeur de référence. Les dosages s'effectuent par détection de la raie K _{α} de l'azote à l'aide d'un cristal monochromateur multicouche constitué d'une alternance de couches de silicium et de tungstène (strates de 6 nm). Une règle de proportionnalité est appliquée pour déterminer la teneur en azote des échantillons par rapport à celle du témoin. Nous appliquons ensuite une correction du signal détecté de type $\phi(\rho Z)$ (*PhiRhoZ*) [20].

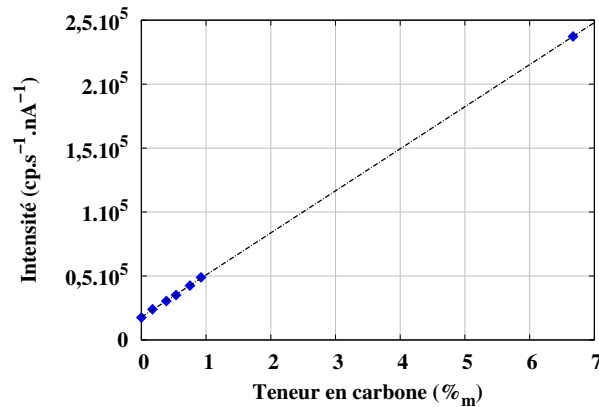


Fig. I.14: Droite d'étalonnage pour le dosage du carbone à la microsonde électronique

Concernant le dosage du carbone, en plus des difficultés évoquées précédemment, il apparaît un artefact dû à l'appareillage caractérisé par la présence d'un pic situé aux alentours de la position de l'émission de la raie K_α du carbone. La quantification précise ne peut donc pas s'effectuer avec un seul étalon comme pour le dosage de l'azote. Pour réussir à passer outre ces difficultés, une méthode de calibration par droite d'étalonnage a été entreprise. Cette méthode, préconisée par beaucoup de spécialistes en microanalyse WDS [21, 22], consiste à réaliser des analyses sur une série d'échantillons étalons possédant une teneur croissante et connue en carbone. On reporte ensuite les intensités obtenues sur les différents étalons en fonction de leur concentration. Les échantillons d'aciers étalons sont de composition chimique homogène, possèdent une matrice dont le numéro atomique moyen est similaire à celui de notre acier et présentent une structure martensitique. Leurs compositions sont détaillées dans le tableau I.4. Lors des analyses, le faisceau incident est accéléré à 7,5 kV avec une intensité de 100 nA et l'énergie de la raie d'émission K_α est détectée sur deux spectromètres chacun équipé d'un cristal monochromateur multicouche (strates de 10 nm de nickel et de carbone). Les droites de calibration propres à chacun des deux spectromètres sont systématiquement retracées avant chaque série d'analyses. Un exemple de droite de calibration est présentée à la figure I.14.

Pour les dosages au sein de nos échantillons, les conditions opératoires (énergie de faisceau, temps de comptage, ...) sont identiques à celles détaillées pour l'analyse des témoins ; la teneur en carbone mesurée est obtenue en moyennant les réponses des deux spectromètres mobilisés.

Nous avons également réalisé quelques dosages en manganèse, chrome et silicium en utilisant un faisceau accéléré à 20 kV avec une intensité de 120 nA. L'étalonnage est réalisé à l'aide d'échantillons de métaux purs et la quantification est réalisée avec la même méthode que celle décrite pour le dosage de l'azote. Les raies K_α de chacun des éléments ont été détectées en utilisant des cristaux diffractant de fluorure de lithium (LiF) pour les dosages en Mn et Cr et de phtalate acide de thallium (TAP) pour les dosages en Si.

I.4.2.b. Analyse d'images

► Mesure de la taille de grain austénitique

La taille de grain austénitique est mesurée à l'aide de la méthode des intercepts linéaires [23] à partir des micrographies optiques d'échantillons martensitiques attaqués au réactif de Béchet-Beaujard ou au Picral. Cette méthode consiste à déterminer le nombre de joints de grains rencontrés par une série de lignes parallèles tracées sur les micrographies. On remonte ensuite à la taille de grain en calculant le ratio :

$$\overline{d_\gamma} = \frac{I}{L_T} \quad (\text{I.7})$$

Avec I le nombre d'intercepts et L_T la longueur totale des lignes tracées sur l'image.

Pour maximiser la fiabilité des mesures à l'aide de cette méthode, nous avons dans un premier temps déterminé le nombre de lignes nécessaires pour obtenir une valeur de taille de grain représentative de la micrographie considérée. La figure I.15(a) présente l'évolution de la taille moyenne de grain mesurée sur une micrographie prise à un grossissement $\times 1000$ en fonction du nombre de lignes tracées sur cette dernière. Cette représentation permet de remarquer que la valeur de la taille de grain se stabilise à partir de 16 lignes de mesures.

Pour estimer la surface statistiquement représentative nécessaire pour la détermination de la taille de grain, nous l'avons estimé à partir d'un nombre d'images différent sur un échantillon d'acier de base trempé. Les résultats obtenus sont présentés à la figure I.15(b)

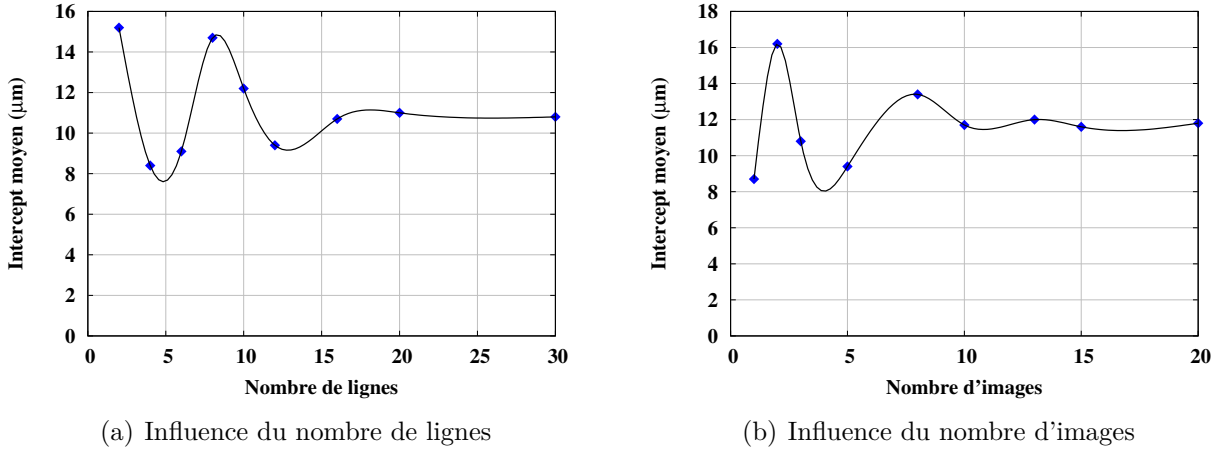


Fig. I.15: Mise au point de la procédure de mesure des tailles de grains par la méthode des intercepts linéaires.

où la taille de grain moyenne est tracée en fonction nombre d'images analysées. On peut donc déterminer un nombre minimum d'images à analyser à partir duquel la mesure devient statistiquement représentative de la taille de grain réelle, estimé à 10 images pour notre cas de figure.

Les mesures de tailles de grain se réalisent donc en moyennant les valeurs obtenues sur des lots de 10 images acquises à un grossissement de $\times 1000$ sur lesquelles sont déterminés le nombre d'intercepts de 16 lignes horizontales tracées sur chacune des micrographies.

► Quantification des taux de phases

L'estimation de la fraction volumique des phases au sein de microstructures polyphasées est obtenue par la méthode de la grille de points [23] à partir de micrographies optiques obtenues après attaque Nital. Cette méthode repose sur la superposition d'une grille de points sur les micrographies. Les taux de phases sont déterminés par comptage manuel du nombre de points contenus dans la phase considérée :

$$f_i^S = f_i^V = \frac{N_i}{N_T} \quad (\text{I.8})$$

Avec f_i^S et f_i^V les fractions surfaciques et volumiques de la phase i , N_i le nombre de points contenus dans la phase i et N_T le nombre de points total. L'égalité entre fractions volumiques et surfaciques se révèle vérifiée pour un matériau homogène et non-texturé [24].

De manière analogue à la démarche statistique détaillée pour la détermination de la taille de grain, nous avons établi que la mesure des taux de phases sur un échantillon est représentative en moyennant les comptages issus de 15 micrographies sur lesquelles sont appliquées des grilles de 12×12 points.

I.4.2.c. Mesures de duretés

La dureté des différentes structures rencontrées a été déterminée à l'aide d'un micro-duromètre MatsuzawaTM MXT50 à charge variable équipé d'un indenteur micrométrique pyramidal à base carrée. La valeur de dureté Vickers (HV) d'une empreinte est obtenue en moyennant la longueur des diagonales, mesurées par microscopie optique. Les duretés globales sont obtenues en moyennant les résultats de 5 empreintes espacées au minimum de 2 diagonales les unes des autres.

CHAPITRE II

Enrichissement des éprouvettes en carbone et en azote

Pour analyser et isoler les effets du carbone et de l'azote sur les cinétiques de transformations de phases de l'austénite, nous devons disposer d'éprouvettes de dilatométrie enrichies de manière homogène en carbone et en azote. La première étape de l'étude consiste donc à déterminer des conditions de traitements thermochimiques adéquates pour obtenir des éprouvettes enrichies avec des compositions contrôlées. Les teneurs en carbone et en azote visées après enrichissement sont représentatives des couches carbonitrurées des pignons dont les intervalles de tolérance industriels sont représentés à la figure II.1.

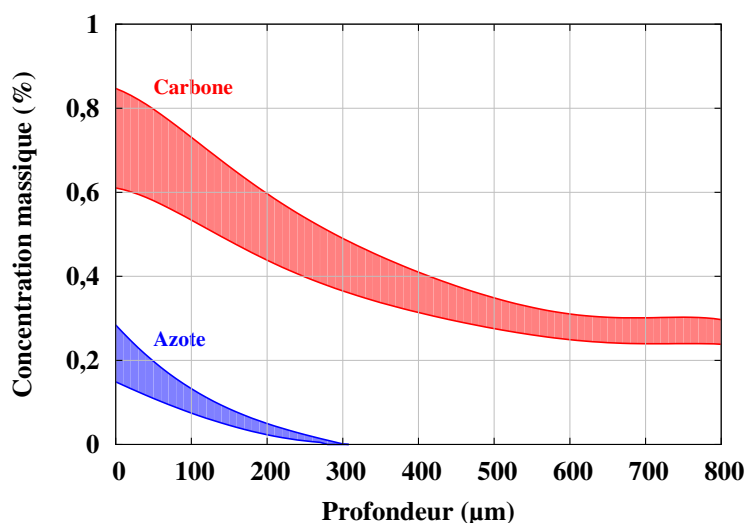


Fig. II.1: Représentation des intervalles de profils en carbone et en azote des pignons d'après le cahier des charges industriel.

Une première partie s'attachera à décrire le comportement thermodynamique de l'acier de l'étude avec les variations de composition en carbone et azote. Nous rappellerons ensuite le principe du transfert de matière gaz/solide ainsi que différents facteurs entrant en compte lors du choix des conditions de traitement (composition de l'atmosphère, température, ...). Après une étude rapide du comportement hydrodynamique du réacteur de laboratoire (four de la thermobalance), la mise au point et la réalisation des enrichissements en carbone, azote et carbone+azote sera ensuite détaillée. Plus d'attention sera portée sur la réalisation des enrichissements en azote pour lesquels une méthode de contrôle des traitements basée sur une approche thermodynamique a été mise au point.

II.1. Étude thermodynamique

II.1.1. Systèmes Fe-C et Fe-N

Dans le but de réaliser des traitements d'enrichissement contrôlés, il est important d'étudier l'évolution des équilibres thermodynamiques au sein de l'acier en fonction des teneurs en carbone et en azote. Par ailleurs, l'analyse thermodynamique du système constitue le point de départ de la compréhension des changements de phases (notamment ceux de l'austénite) ainsi que des cinétiques associées. C'est pourquoi, les diagrammes binaires fer-carbone¹ et fer-azote (figures II.2 et II.3) ont été tracés avec le logiciel ThermoCalc[®] (base de données *PBIN*) pour les deux systèmes mais également à l'aide des travaux de Wriedt et Du [25, 26] pour le système Fe-N. Aux faibles teneurs en carbone et en azote, les phases stables sont la ferrite (α) et l'austénite (γ) dont les structures cristallographiques sont décrites à la figure II.4 et au sein desquelles le carbone et l'azote se situent dans les sites d'insertion octaédriques (représentés en vert). Dans le système Fe-N, certains auteurs ont montré l'existence d'un sous-réseau d'azote dans l'austénite dû à l'arrangement à courte distance des atomes [27]. Aux concentrations plus élevées se produit une transformation eutectoïde $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$ ou $\gamma' - Fe_4N$ en dessous de la température eutectoïde (A_1). Celle-ci est constante dans le cas des systèmes binaires.

Des différences existent entre ces deux systèmes :

- Les températures caractéristiques de transformation : le carbone et l'azote sont des éléments stabilisateurs de l'austénite vis à vis de la ferrite. La température A_3 diminue plus fortement lorsque la teneur en carbone augmente en comparaison avec l'effet de l'azote. En revanche, l'austénite est stable à plus basse température dans le système Fe-N. La température eutectoïde A_1 du système Fe-N est de 590°C au lieu de 727°C dans le système Fe-C.

- La cémentite (Fe_3C) dans le système Fe-C est remplacée par la phase $\gamma' - Fe_4N$ dans le système Fe-N. Le composé γ' n'est pas tout à fait un composé défini et montre une légère plage de solubilité en azote le définissant comme un nitrure non-stœchiométrique. Sa formule générale est Fe_4N_{1-x} où x représente l'écart à la stœchiométrie, sa structure est proche de celle de l'austénite : structure CFC du fer avec l'azote en insertion dans les sites octaédriques [28] (figure II.4).

- La limite de solubilité de la solution solide α est plus élevée dans le système Fe-N que dans le système Fe-C. À la température eutectoïde, elles s'élèvent respectivement à 0,1%_m et 0,02%_m.

- Dans le système Fe-N existe un domaine de solution solide noté ε stable à haute température et pour des teneurs en azote élevées avec la stœchiométrie $Fe_{2-3}N$, de structure hexagonale compacte et généralement rencontré lors de la nitruration en domaine ferritique [29, 30].

II.1.2. Système multiconstitué (acier de l'étude)

La description thermodynamique du système multiconstitué est bien sûr plus complexe que l'approche binaire ci-dessus. Des calculs d'équilibre thermodynamique prenant

1. En réalité il s'agit du diagramme d'équilibre métastable fer-cémentite tracé en prenant le carbure Fe_3C et non le graphite comme composé de référence pour le carbone. Pour simplifier la lisibilité, nous utiliserons la notation Fe-C pour ce système.

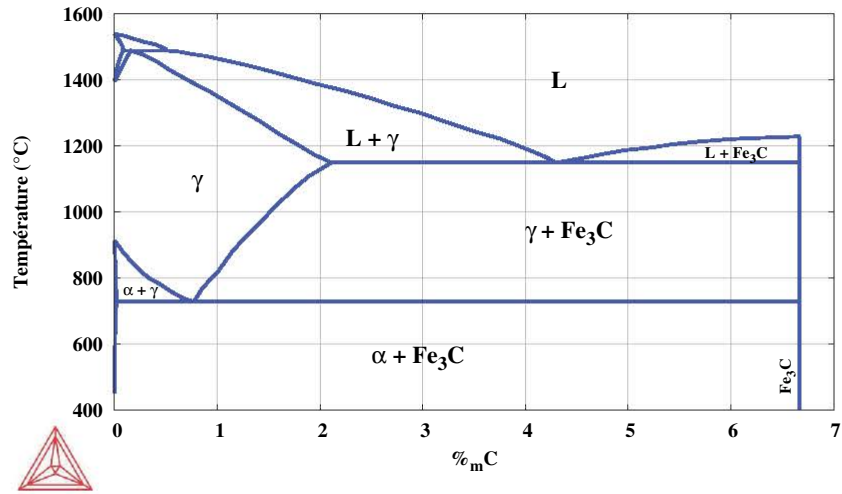


Fig. II.2: Diagramme d'équilibre métastable binaire $Fe-Fe_3C$ calculé à l'aide du logiciel ThermoCalc[®].

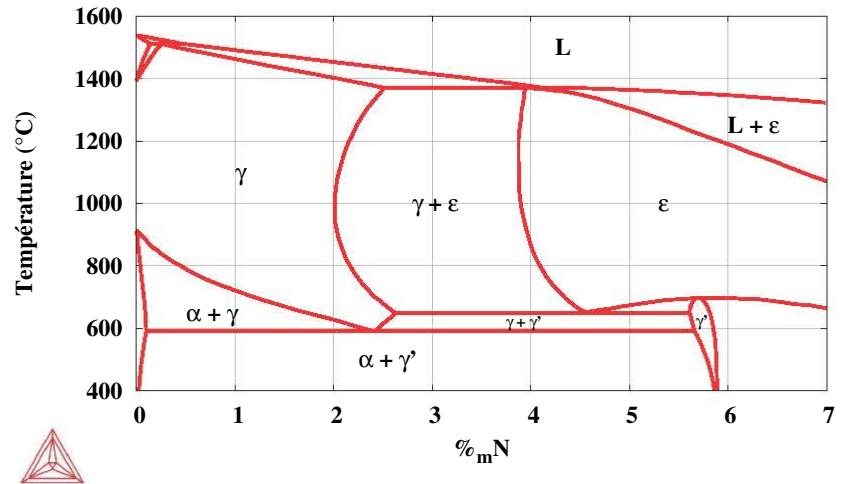


Fig. II.3: Diagramme d'équilibre binaire $Fe-N$ calculé à l'aide du logiciel ThermoCalc[®] et des travaux de Wriedt et Du [25, 26].

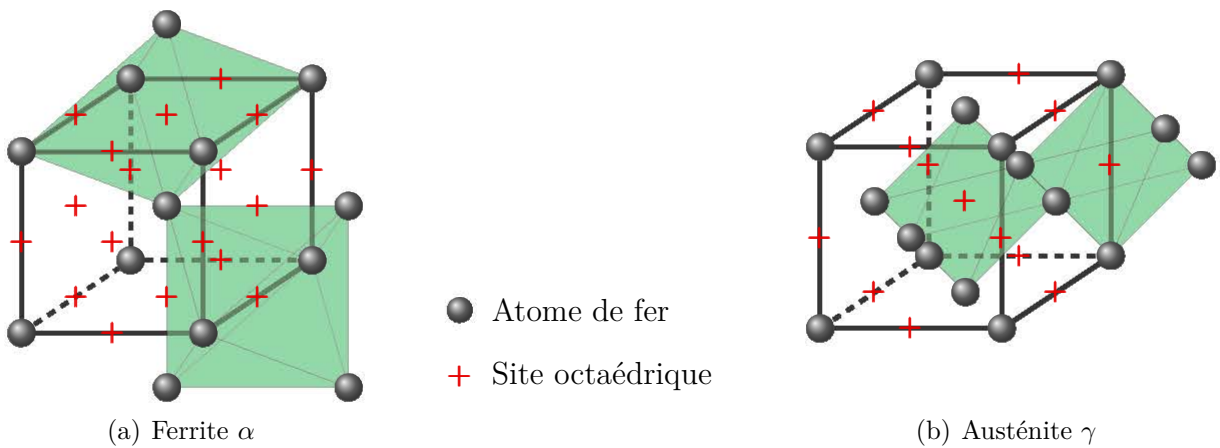


Fig. II.4: Structures cristallographiques et représentation des sites d'insertion octaédriques des solutions solides ferritiques et austénitiques

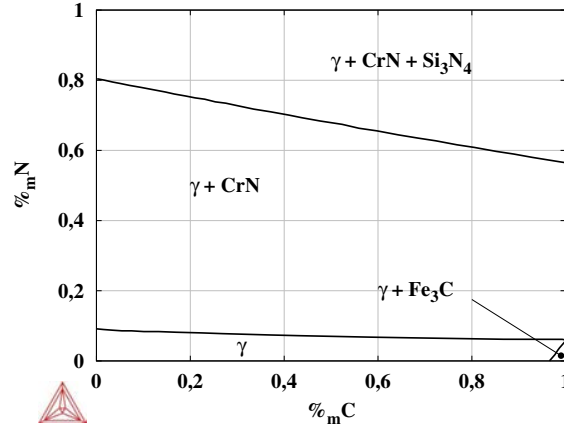


Fig. II.5: Coupe pseudo ternaire à 900°C de l'acier de l'étude calculée par ThermoCalc® (base de données TCFE7) avec la composition nominale de l'acier de base en éléments substitutionnels (tableau I.1).

en compte la composition nominale de l'acier de l'étude détaillée dans le tableau I.1 ont donc été réalisés. Les essais d'enrichissement présentés dans ce chapitre sont réalisés à 900°C. Une coupe pseudo ternaire tracée à 900°C (figure II.5) met en évidence la présence de nitrures stables à partir de faibles teneurs en azote dans le système ($<0,088\%_m\text{N}$). Comme cela a déjà été observé par d'autres auteurs [31, 32, 33], l'enrichissement en azote de l'austénite conduit rapidement à la précipitation de nitrures de chrome CrN et, pour de plus fortes teneurs en azote, de nitrures de silicium Si_3N_4 . La limite de solubilité du carbone dans l'austénite sans azote est de $0,97\%_m$, cette limite a tendance à être repoussée vers de plus fortes teneurs en carbone avec l'ajout d'azote.

L'analyse thermodynamique de notre système à 900°C montre que l'obtention d'une austénite homogène ne peut s'établir que dans un domaine très restreint de composition en azote ($\%_m\text{N} < 0,088$). Les enrichissements avec des teneurs supérieures en azote conduiront donc à l'obtention d'une structure polyphasée austénite+nitrure. Ces structures restent représentatives du cas industriel d'enrichissement de pignons pour lesquels la teneur en azote à la surface est systématiquement supérieure à la limite de solubilité de l'azote dans l'austénite.

II.2. Théorie des traitements thermochimiques

II.2.1. Principe de la réaction de transfert gaz/solide

L'enrichissement des éprouvettes par traitement thermochimique en phase gazeuse s'appuie sur un transfert de matière de la phase gazeuse (atmosphère de traitement) vers la phase solide (éprouvettes). Ce transfert est effectué par l'intermédiaire d'une réaction hétérogène gaz/solide pouvant être décrite en trois étapes distinctes présentées à la figure II.6. Chacune des trois étapes pouvant être limitante du point de vue de la cinétique d'enrichissement globale, il est important de connaître les facteurs régissant les phénomènes mis en jeu [34].

La première étape est caractérisée par le transport en phase gazeuse de la molécule active vers la surface de l'échantillon. Ce transfert s'effectue à travers la couche limite de diffusion résultant du gradient de vitesse des molécules (vitesse nulle à la surface de la phase solide). Le gradient de vitesse implique un gradient d'activité décroissante de l'espèce active entre l'atmosphère et la surface. La cinétique de transport dépend du comportement hydrodynamique du four de traitement, caractérisé par le débit total circulant dans l'enceinte ainsi

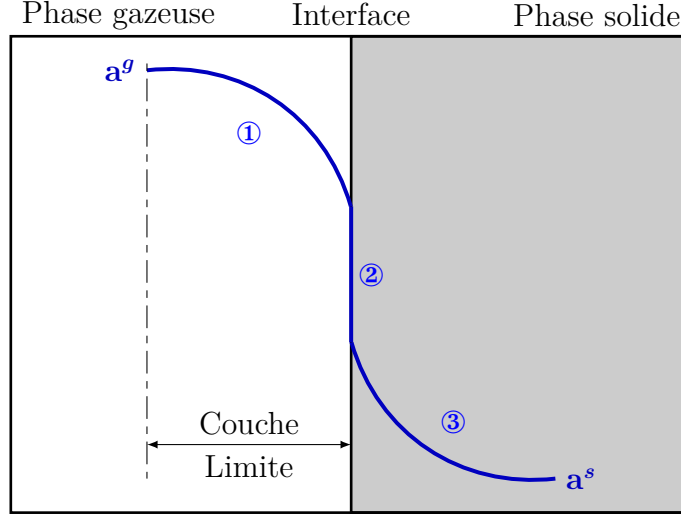


Fig. II.6: Schéma de principe d'une réaction de transfert de matière gaz/solide. La courbe bleue représente l'activité de l'élément considéré (carbone ou azote) en fonction de la distance dans la phase gazeuse (a^g) et solide (a^s).

que par le brassage gazeux. Ce dernier conditionne l'épaisseur de la couche limite et par conséquent la concentration en espèce active à la surface des pièces traitées.

La réaction physico-chimique de craquage de l'espèce active constitue la deuxième étape du transfert de matière. La décomposition des molécules adsorbées en surface des pièces est le processus physique permettant l'apport des éléments atomiques C et N en solution solide selon une réaction de type :



Où I représente l'élément interstitiel à transférer en phase solide. La cinétique de cette étape dépend d'abord des paramètres thermodynamiques et cinétiques de la réaction considérée tel que la constante de réaction, elle-même directement liée à la pression partielle de l'espèce $I_x A_y$ dans la phase gazeuse. Il apparaît également que la cinétique de réaction dépend des cinétiques des processus de désorption des éléments à la surface qui peuvent se réaliser selon 2 mécanismes :

- Diffusion dans la phase solide (enrichissement).
- Recombinaison des éléments : soit entre plusieurs atomes adsorbés (par exemple $2N_{[\text{ad.}]} \rightarrow N_{2[\text{g.}]}$), soit par réaction avec la phase gazeuse (par exemple $O_{[\text{ad.}]} + H_{2[\text{g.}]} \rightarrow H_2O_{[\text{g.}]}$).

Enfin, la troisième étape est associée à la diffusion des atomes adsorbés à la surface vers le réseau cristallin de la phase solide. La vitesse de diffusion, décrite par les lois de Fick, dépend principalement de la température et de la composition chimique de la pièce enrichie [35, 36].

Il est important de préciser que la température est un facteur influant sur la cinétique globale du transfert de matière. De plus, la température de traitement conditionne la structure dans laquelle sont insérés les atomes interstitiels. La composition des couches enrichies est donc déterminée par les limites de solubilité/précipitation à la température considérée.

II.2.2. Enrichissements en carbone

Le traitement de pièces industrielles par le procédé de cémentation gazeuse peut être mis en place par l'utilisation de plusieurs types d'atmosphères. Les atmosphères dites conven-

tionnelles sont constituées de mélanges gazeux CO-H₂ et le contrôle du carbone inséré en phase solide s'établit en pilotant l'équilibre :



Où $\underline{C}^{SSol.}$ correspond à un atome de carbone dissous en solution solide au sein de la structure de la pièce traitée. Des expériences menées par dosage à la sonde à oxygène ainsi que par mesure du point de rosée permettent de conclure que l'utilisation de ce type d'atmosphère permet un excellent contrôle du potentiel carbone¹ [37, 38, 39] et donc un flux de transfert de carbone vers la phase solide maîtrisé. Cependant, la présence d'atomes d'oxygène adsorbés à la surface des pièces issus de la décomposition de la molécule de monoxyde de carbone conduit à une oxydation sélective en surface (du silicium et du chrome notamment) [39].

Au regard de l'épaisseur de nos éprouvettes (500 μ m), il est important d'éviter au maximum la présence d'oxyde pour assurer la fiabilité des résultats futurs. C'est pourquoi, nous avons décidé de travailler en atmosphère sans oxygène de type hydrocarbure/diazote pour l'enrichissement en carbone de nos échantillons. La cémentation accélérée à base d'hydrocarbure, développée par Dulcy et Gantois [40, 41], s'appuie sur la réaction de craquage à haute température d'un hydrocarbure en surface selon la réaction globale simplifiée :



La réaction mise en jeu est cependant plus complexe et met en jeu de multiples processus de craquage/recombinaison entre les différentes espèces générées [42]. Pour des conditions opératoires optimales, la cémentation selon ce procédé est dite accélérée car l'enrichissement est limité par la diffusion du carbone en phase solide. En effet, si la quantité de carbone disponible en phase gazeuse est suffisante, la saturation de la surface est quasi-immédiate lors de l'injection de l'hydrocarbure.

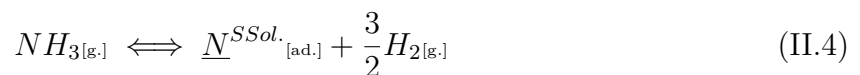
Pour résumer, l'apport de carbone en phase austénitique s'effectue selon deux étapes lors du traitement de cémentation illustrées à la figure II.7 :

- **Phase d'enrichissement** : l'injection du mélange gazeux hydrocarbure/diazote permet de saturer en un temps très court la surface des pièces. Ainsi la teneur en carbone de saturation (C_{sat}) de la phase solide est atteinte, ce qui engendre la formation d'une couche de carbure. En ajustant la quantité de carbone apportée en surface (directement liée au débit de méthane injecté), il devient possible de contrôler la teneur en carbone finale (C_f) de la surface.

- **Phase de diffusion** : elle se déroule sous atmosphère neutre et permet la dissolution totale des carbures ainsi que l'ajustement du profil de teneur en carbone final.

II.2.3. Enrichissement en azote en phase austénitique

L'apport d'azote au sein de la phase solide par nitruration gazeuse s'établit par le craquage de la molécule d'ammoniac à la surface des pièces traitées :



Généralement, le traitement est contrôlé à des températures inférieures à la température eutectoïde de l'acier. De cette manière, les atomes d'azote diffusent en phase ferritique

1. Le potentiel carbone d'une atmosphère est défini comme la fraction massique en carbone de la pièce traitée en équilibre avec cette atmosphère [34]

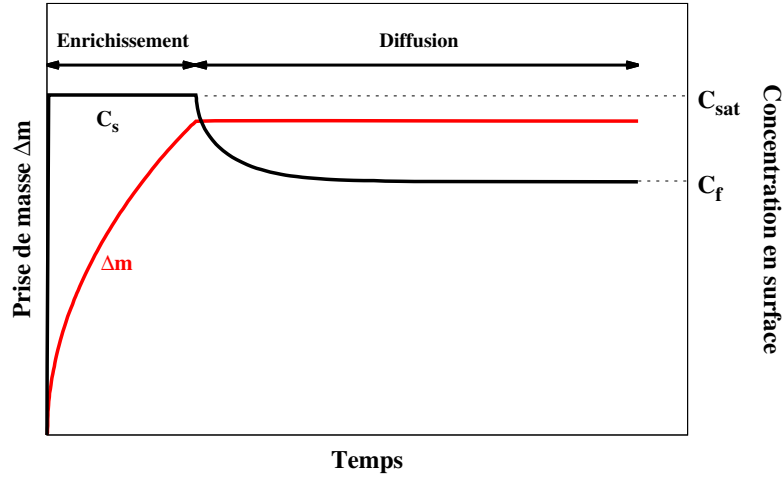
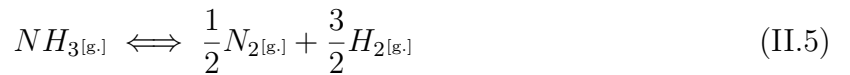


Fig. II.7: Principe de la cémentation par un hydrocarbure : Évolution de la prise de masse (Δm) et de la teneur en carbone en surface C_S en fonction du temps.

jusqu'à atteindre la limite de solubilité pour ensuite former des couches de combinaison en surface des pièces traitées [43, 44].

Lors des essais d'enrichissement, il est important de contrôler la teneur en azote de l'austénite des éprouvettes. Dans la littérature, de tels enrichissements sont généralement rencontrés dans le cadre de travaux s'intéressant au traitement de carbonituration [45, 46, 47]. Quelques études traitent cependant du traitement de nitruration austénitique au sein de systèmes simples (Fe-N ; Fe-C-N) [48, 49] ou au sein d'aciers industriels [9]. Cependant, aucun de ces auteurs ne s'attèle à déterminer un protocole de traitement permettant de contrôler précisément la quantité d'azote insérée dans les pièces traitées.

Il apparaît globalement que la plus grande difficulté pour le contrôle de l'enrichissement en azote réside dans le fait que la molécule d'ammoniac n'est pas thermodynamiquement stable à la température de traitement de 900°C. En effet, des calculs d'équilibre prévoient une décomposition totale de la molécule d'ammoniac pour une température de 540°C selon la réaction dite de dissociation thermique [44] :



Cependant, la cinétique lente de la réaction de dissociation [50, 51] permet de conserver une pression partielle d'ammoniac non-dissocié disponible pour l'enrichissement des pièces, dépendante de la température ainsi que du débit d'ammoniac injecté dans l'enceinte de traitement. La quantité d'ammoniac résiduel présente dans le four est alors dépendante du temps de séjour des molécules dans le four. Afin de rendre compte de ces considérations, des mesures chromatographiques ont été menées à différentes températures sur des mélanges gazeux contenant initialement une pression partielle de 5% d'ammoniac dans le four de la thermobalance. Afin de s'assurer de l'établissement du régime stationnaire de circulation des gaz dans le four (discuté dans la section suivante), l'ammoniac résiduel est dosé en sortie de four 40 minutes après l'injection du mélange N_2-NH_3 dans l'enceinte. Les résultats obtenus sont présentés à la figure II.8 où le taux de dissociation est défini comme le rapport des pressions partielles d'ammoniac en sortie et en entrée de four. La cinétique lente de décomposition de l'ammoniac est ici mise en avant en comparant la courbe expérimentale avec celle issue de calculs à l'équilibre thermodynamique. On remarque une évolution en sigmoïde du taux de décomposition et la courbe expérimentale qui montre un

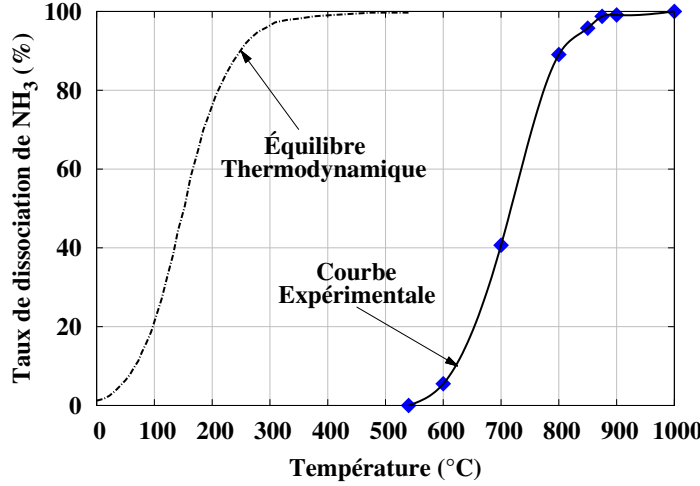


Fig. II.8: Taux de dissociation thermique de l'ammoniac en fonction de la température pour un mélange gazeux composé de 5% NH_3 -95% N_2 injecté à $400\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ à l'entrée du four à thermobalance. Comparaison avec la courbe thermodynamique calculée pour la réaction $NH_{3[g.]} \rightarrow \frac{1}{2}N_{2[g.]} + \frac{3}{2}H_{2[g.]}$ [44].

décalage constant de $+550^\circ\text{C}$ par rapport à l'équilibre thermodynamique. À 900°C , on note un taux de décomposition thermique de l'ordre de 98,5%, prouvant la difficulté du contrôle de l'enrichissement à cette température.

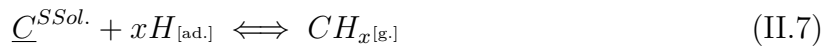
En plus du phénomène de dissociation thermique, le traitement d'enrichissement en azote à haute température favorise l'établissement de réactions chimiques parasites modifiant les propriétés métallurgiques des pièces traitées. Les réactions les plus souvent rencontrées sont :

- **Formation de porosités :**



Caractérisée par la présence de réseaux de porosités le long des anciens joints de grains austénitiques, la formation de diazote gazeux au sein des couches (carbo)nitrurées des aciers diminue fortement leurs propriétés mécaniques [45]. Dans ses travaux de doctorat [9], Yahia s'est intéressé au phénomène dans le cas de la nitruration de fer pur. Il a ainsi montré que la formation de porosités apparaît lorsque l'atmosphère de traitement conduit à une teneur en azote supérieure à 0,6% $_m$ en surface des pièces. Cette valeur limite est abaissée en présence de carbone du fait de la modification de l'activité de l'azote en solution solide (voir ci-après).

- **Décarburation :**



Initiée par la forte teneur d'hydrogène adsorbé en surface (3 atomes pour une molécule d'ammoniac craquée) [52], cette réaction permet une decarburation rapide de l'acier du fait de l'apport constant en hydrogène à la surface.

Des études expérimentales et théoriques montrent que la mobilité du carbone et de l'azote dans l'austénite est augmentée du fait de la répulsion électrostatique entre les deux éléments [9, 53]. Thermodynamiquement, l'effet est traduit par une augmentation de l'activité d'un élément par la présence de l'autre à travers un coefficient d'interaction de Wagner ¹

1. Le coefficient de Wagner est défini comme la variation du coefficient d'activité d'un élément en fonction de la teneur de l'autre à dilution infinie.

positif. Du point de vue de la diffusion, la répulsion carbone-azote est prise en compte par une légère augmentation des coefficients de diffusion des interstitiels dans l'austénite [54]. Même si cet effet reste relativement faible, il a tendance à favoriser l'établissement des réactions parasites décrites ci-dessus et perturber le contrôle précis de l'enrichissement en azote de l'austénite.

II.3. Description du réacteur à 900°C

Nous avons rappelé précédemment que la circulation des gaz dans l'atmosphère est une étape déterminante lors de la réalisation de traitements thermochimiques en phase gazeuse. De plus, de nombreux paramètres vont être influencés par le régime de circulation, l'un des plus important étant la quantité d'ammoniac résiduel dans le réacteur lors des traitements d'enrichissement en azote. La maîtrise du procédé d'enrichissement passe donc par la détermination des écoulements gazeux au sein de notre réacteur (four de la thermobalance) dans des conditions proches de celles utilisées pour l'enrichissement des échantillons ($T=900^{\circ}\text{C}$; $P=P_{atm}$). Le comportement hydrodynamique global du réacteur sera tout d'abord analysé par la détermination des distributions de temps de séjour des molécules gazeuses dans l'enceinte. Dans un second temps, les régimes de circulation des gaz dans le réacteur seront étudiés par chromatographie, de manière à caractériser la circulation ainsi que la décomposition des molécules actives (méthane et ammoniac) injectées dans l'installation.

II.3.1. Distribution des temps de séjour

Le comportement hydrodynamique d'un réacteur de traitement thermochimique est défini à partir du concept de réacteur idéal, faisant appel à deux types d'écoulement simples en régime permanent [55, 56] :

- Écoulement *piston*, caractérisé par un temps de séjour unique pour l'ensemble des molécules injectées dans l'enceinte.
- Écoulement *parfaitement agité*, pour lequel la composition chimique est uniforme en tout point et le temps de séjour des molécules quelconque (compris entre 0 et l'infini).

Dans un réacteur réel, le temps de séjour des molécules séjournant dans le volume réactionnel dépend notamment du profil hydrodynamique et de la géométrie du réacteur. Comme toutes les molécules n'ont pas le même temps de séjour, il existe une distribution des temps de séjour (DTS) qui influe sur les performances chimiques du réacteur.

La mesure de la DTS permet donc de situer le fonctionnement d'un réacteur réel entre les deux cas limites et ainsi de conclure sur son régime de fonctionnement. Dans le cas de traitements thermochimiques, le réacteur doit se rapprocher au maximum du comportement hydrodynamique d'un réacteur parfaitement agité de manière à optimiser l'homogénéité ainsi que les cinétiques de transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase solide.

Le but des mesures de DTS est de déterminer le comportement hydrodynamique du four de la thermobalance mais également d'évaluer la sensibilité du temps de séjour vis à vis de la vitesse d'écoulement dans le réacteur.

II.3.1.a. Principe

Le temps de séjour d'une molécule dans le four (t_s) est défini par la différence entre l'instant de sortie et l'instant d'entrée dans le réacteur. La méthode de détermination de la DTS consiste à injecter une petite quantité de méthane dans le débit d'entrée du four composé de N_2 uniquement (gaz support). Le méthane joue le rôle de "traceur" : l'évolution de sa concentration à la sortie du four est mesurée en branchant directement le débit de

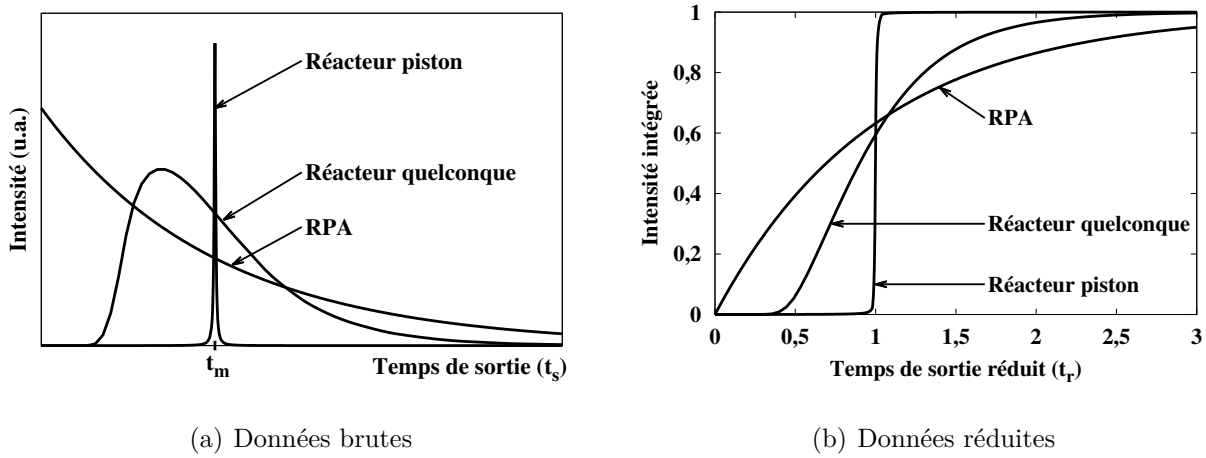


Fig. II.9: Représentation schématique de la distribution des temps de séjour après une injection de type "impulsion" pour trois réacteurs montrant des régimes d'écoulement différents. Le temps de séjour moyen (t_m) est identique pour les 3 cas.

sortie au détecteur FID (utilisé pour le dosage du méthane par chromatographie), sans passer par la colonne de chromatographie. Les volumes de méthane analysés sont introduits dans le débit d'entrée par des injections de type impulsion (Dirac), ce qui permet d'obtenir directement la DTS par mesure directe du signal en sortie. La réponse à une injection de ce type pour différents types d'écoulement est représentée schématiquement à la figure II.9(a).

Pour s'affranchir des différences entre les injections et ainsi faciliter l'interprétation et la comparaison des résultats, il convient de tracer la DTS en coordonnées réduites permettant de représenter la répartition intégrale des temps de séjour en fonction du ratio t_s/t_m . La méthode de réduction des données est détaillée dans l'annexe 2. À titre d'exemple, les représentations réduites des écoulements précédents (figure II.9(a)) sont montrées à la figure II.9(b). Au sein du repère de coordonnées réduites, le temps $t_r=1$ correspond au temps de séjour moyen des molécules dans le four et l'intensité intégrée correspond à la proportion de traceur qui est sortie du réacteur.

II.3.1.b. Résultats

Le comportement hydrodynamique du four de la thermobalance est étudié à la température de 900°C dans des conditions se rapprochant des conditions expérimentales d'enrichissement des éprouvettes. Tout d'abord, l'influence du débit injecté dans l'enceinte sur la DTS est étudiée. Il s'agira ensuite de déterminer la variation de la DTS en présence d'une charge (lot d'éprouvettes) représentative des futurs traitements.

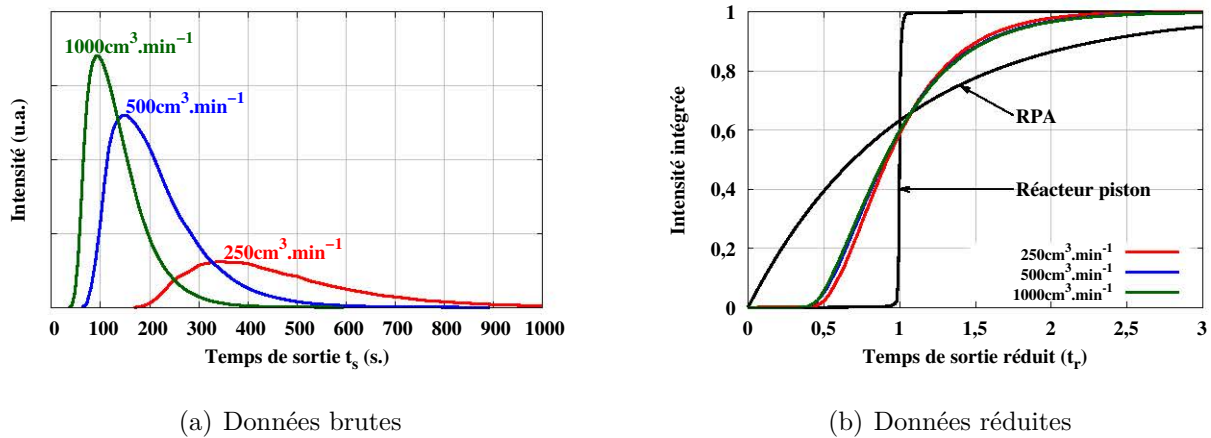


Fig. II.10: Représentation de la distribution des temps de séjour dans le four de la thermobalance à 900°C après une injection de type "impulsion" de méthane porté par du diazote à différents débits dans le four vide - Comparaison aux réacteurs idéaux.

► Influence du débit en four vide

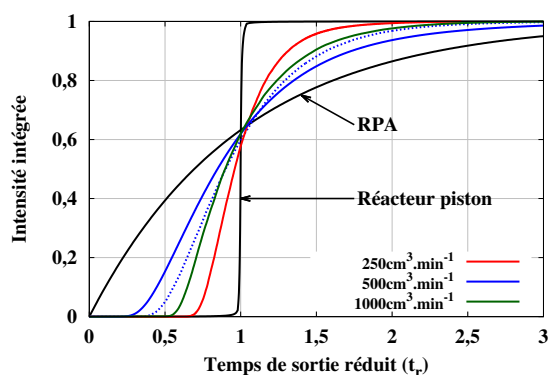
Les distributions de temps de séjour obtenues après injection de 10 cm³ de méthane en entrée du four à thermobalance vide pour différents débits de gaz porteur sont présentées à la figure II.10(a). L'allure générale des DTS permet dans un premier temps de diagnostiquer une bonne circulation gazeuse au sein du réacteur dans lequel aucun volume mort ni court-circuit n'est détecté (cf annexe 2). Les temps de séjour moyen expérimentaux sont de 135, 216 et 459 s pour les débits de gaz porteur respectifs de 1000, 500 et 250 cm³.min⁻¹. Le temps de séjour des molécules augmente logiquement lors de la diminution du débit d'entrée du fait de la diminution de la vitesse de circulation des gaz. Il est également intéressant de remarquer l'élargissement des signaux de sortie lors de la diminution du débit d'entrée.

L'observation des mêmes distributions en coordonnées réduites (figure II.10(b)) montre que l'écoulement des gaz est identique pour des débits d'écoulement de 500 et 1000 cm³.min⁻¹. Le régime de circulation s'établissant dans l'enceinte est un régime mixte compris entre les deux cas idéaux. Pour le débit le plus faible (250 cm³.min⁻¹), l'écoulement se rapproche légèrement plus d'un écoulement piston. L'agitation des molécules due à une augmentation du débit global permet en effet une meilleure homogénéisation du réacteur dont le comportement se rapproche ainsi d'un réacteur idéal parfaitement agité. Cependant, les variations observées sont tellement faibles qu'il est possible de conclure que le débit de gaz porteur n'a pas d'influence significative sur le régime d'écoulement des gaz dans le four de la thermobalance vide à 900°C (pour des débits allant de 250 à 1000 cm³.min⁻¹). Ces résultats vont à l'encontre des conclusions données par Chaer lors de ses travaux de doctorat [57] pour la circulation des gaz dans le même réacteur à température ambiante, ce qui prouve l'influence de l'agitation thermique sur l'hydrodynamique des gaz dans le réacteur.

► Influence de la charge

Les mêmes mesures ont été effectuées après avoir placé une charge de 6 éprouvettes lamellaires à mi-hauteur de la zone isotherme du four à thermobalance. Cette charge est représentative de celles utilisées lors des traitements d'enrichissement présentés dans ce chapitre.

Le tableau II.1 recense les temps de séjour moyens pour les différents débits de circula-



Débit ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	250	500	1000
t_m (s)			
Four vide	460	217	136
Four chargé	798	340	156

Fig. II.11: Représentation de la distribution des temps de séjour dans la thermobalance à 900°C après une injection de type "impulsion" de méthane porté par du diazote à différents débits dans le four à thermobalance chargé d'un lot de 6 éprouvettes lamellaires - Comparaison aux réacteurs idéaux et à la distribution des temps de séjour dans le four vide (courbe pointillée).

Tab. II.1: Comparaison des temps de séjour moyens (t_m) dans le four à thermobalance vide et chargé pour différents débits de circulation.

tion étudiés en four vide et chargé. Comme attendu, on remarque un ralentissement de la circulation des molécules dans le four chargé quel que soit le débit de gaz injecté en entrée. Il est en effet facilement concevable que la présence des éprouvettes constitue un écran à la circulation des molécules dans le four, allongeant ainsi leurs temps de séjour moyen.

Les DTS tracées en coordonnées réduites obtenues après injection dans le four chargé sont présentées à la figure II.11. Contrairement aux circulations observées dans le four vide, le débit de circulation présente ici une influence non négligeable sur la DTS des molécules dans l'enceinte. À titre de comparaison, la DTS obtenue pour les essais réalisés en four vide est superposée (courbe pointillée). Pour un débit de $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, l'écoulement gazeux se rapproche du cas idéal d'un RPA lorsque le four contient des échantillons. En revanche, pour les deux autres débits considérés (250 et $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), la circulation gazeuse se rapproche d'un écoulement piston. Ces résultats mettent donc en avant des conditions optimales de circulation des gaz pour lesquelles l'écoulement se rapproche d'un RPA, c'est pourquoi, l'ensemble des éprouvettes sont traitées dans des atmosphères circulant à un débit proche de $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ afin de garantir la meilleure homogénéité chimique possible dans l'enceinte.

II.3.2. Circulation des gaz de traitement

L'étude de l'écoulement des gaz dans le réacteur a montré l'existence d'un débit optimal de circulation permettant d'approcher des conditions de RPA. Cependant, la précédente analyse a été réalisée dans des conditions différentes de celles utilisées lors de l'enrichissement des échantillons. C'est pourquoi, il est important de s'intéresser au comportement chimique et hydrodynamique des mélanges gazeux utilisés pour l'enrichissement des échantillons dans le réacteur à 900°C . Pour cela, un suivi *in-situ* par chromatographie de la composition gazeuse en sortie de four a été réalisé lors de la circulation de méthane et d'ammoniac à haute température.

II.3.2.a. Circulation du méthane

L'évolution de la pression partielle de méthane en sortie de four lors de la circulation d'un mélange gazeux composé de 5% de CH_4 et 95% N_2 à un débit de $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ est

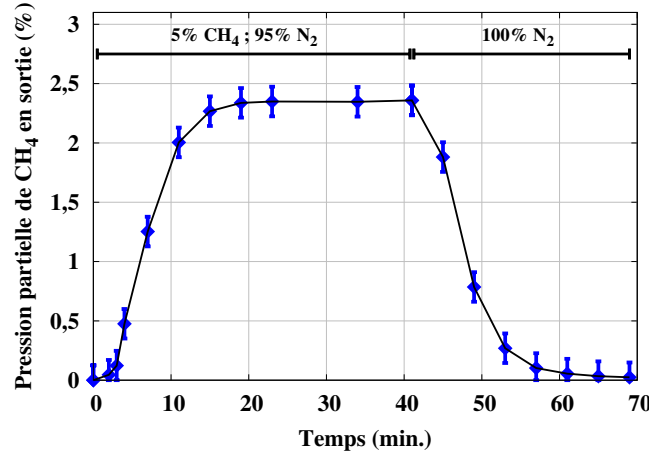


Fig. II.12: Cinétique de charge et de décharge du four en méthane, les mélanges gazeux mentionnés sont relatifs à ceux injectés en entrée de four.

présentée à la figure II.12 sur laquelle le temps $t=0$ correspond à l'établissement du débit gazeux en entrée du four. Lors des premiers instants, l'augmentation rapide de la teneur en méthane du mélange sortant correspond à l'établissement de la quantité de méthane stationnaire dans le réacteur (charge du four). La pression partielle se stabilise après 19 minutes environ autour d'une valeur de 2,5%, indiquant l'établissement d'un régime de circulation stationnaire des gaz dans l'enceinte. Les mesures permettent de calculer un taux de dissociation de la molécule de méthane de $\alpha = \frac{p_{CH_4}^{craqué}}{p_{CH_4}^{en\ entrée}} = 53\%$. La dissociation thermique de l'hydrocarbure se réalise suivant un mécanisme complexe de dissociations/recombinaisons rudement discuté dans la littérature [58, 59]. Il est donc difficile d'estimer la constante de réaction dans l'enceinte et donc de se situer par rapport à l'équilibre thermodynamique.

Pour caractériser la sortie du méthane de l'enceinte (décharge du four), son injection en entrée est stoppée (à $t=40$ min sur la figure II.12), le débit d'entrée devient alors uniquement composé de diazote circulant à $400\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$. La décharge du four se caractérise par une diminution asymptotique de la teneur en méthane du mélange sortant. Le temps nécessaire à la décharge complète du réacteur, estimé à 30 minutes, est supérieur au temps de charge.

II.3.2.b. Circulation de l'ammoniac

L'évolution de la pression partielle d'ammoniac résiduel dans le four de la thermobalance a été déterminée en faisant circuler un mélange gazeux composé de 95%N₂ et 5%NH₃ à un débit de $400\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ dans l'enceinte chauffée à 900°C. L'ammoniac résiduel en sortie de four est ensuite dosé à différents instants après la mise en place du débit gazeux. Les résultats obtenus sont présentés à la figure II.13 : la pression partielle stationnaire d'ammoniac s'établit 25 minutes après le début de circulation du mélange gazeux. Cette pression est dite de pseudo-équilibre et va permettre par la suite de piloter l'enrichissement des échantillons. Contrairement aux observations effectuées sur la circulation du méthane, avant d'atteindre le régime stationnaire, la pression partielle d'ammoniac non dissocié est supérieure à celle de pseudo-équilibre, le potentiel nitrurant de la phase gazeuse est donc minimum lorsque le régime stationnaire est atteint. Cette évolution est associée à la décomposition progressive de l'ammoniac dont la cinétique régit le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire. Le taux de dissociation de l'ammoniac en régime stationnaire de 98,4% est en accord avec les mesures montrées précédemment (figure II.8), prouvant une bonne reproductibilité des résultats.

A partir des mesures de taux de dissociation obtenues dans nos conditions opératoires,

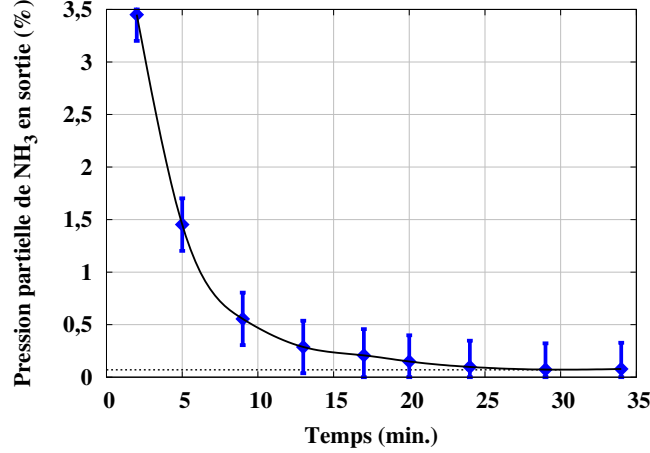


Fig. II.13: Cinétique de décomposition de l'ammoniac dans le four à thermobalance à 900°C pour un mélange gazeux composé de 95%N₂ et 5%NH₃ débité à 400cm³.min⁻¹.

il est possible de calculer la constante de la réaction de dissociation (équation II.5) en régime stationnaire. La valeur obtenue de 40 atm est largement inférieure à la constante d'équilibre à 900°C déterminée par Slycke et Ericsson de 10^{3,7}atm [45], prouvant une fois encore la cinétique lente de décomposition de la molécule d'ammoniac.

II.4. Enrichissement en carbone

L'enrichissement en carbone des échantillons s'appuie sur la réaction de craquage du méthane à la surface des éprouvettes. Malgré son taux de dissociation relativement faible à 900°C [58], l'utilisation de méthane permet de limiter la formation de suies dans l'enceinte de traitement [60]. Étant donné que la molécule de méthane ne présente qu'un seul atome de carbone, son utilisation permet également de limiter les recombinaisons possibles après craquage. Le nombre de composés ayant un potentiel de cémentation dans l'atmosphère est ainsi minimisé, ce qui permet un meilleur contrôle des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors des enrichissements.

Dans le but de posséder des éprouvettes dilatométriques enrichies de manière homogène en carbone, il s'agit tout d'abord de chercher des paramètres de traitements en conditions de laboratoire (dans le four à thermobalance) permettant d'enrichir des éprouvettes tubulaires avec une teneur contrôlée en carbone de 0,6%_m. Les conditions opératoires seront ensuite transposées pour le traitement de lots d'éprouvettes en conditions semi-industrielles. Finalement, la réalisation d'un essai d'enrichissement en carbone sous basse pression sera présenté pour lequel les paramètres traitement ont été établis de manière empirique.

II.4.1. Recherche des paramètres de traitements en conditions de laboratoire

II.4.1.a. Calculs préliminaires

Pour estimer les durées des phases d'enrichissement et de diffusion décrites précédemment, une première approche numérique de calculs de diffusion simplifiés a été entreprise [34, 61]. Pour cela, il est nécessaire de résoudre l'équation de la diffusion décrite par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II.8})$$

Par souci de simplification, les calculs sont limités à une dimension et dans le cas d'une

géométrie plane (milieu semi-infini). En choisissant des conditions aux limites appropriées, il est possible de prédire l'évolution de la teneur en carbone en fonction du temps et de la profondeur puis, après intégration du profil carbone, l'évolution de la prise de masse.

Comme première approche pour déterminer des conditions de traitement, les temps d'enrichissement et de diffusion nécessaires pour l'enrichissement homogène à 0,6%_mC de deux éprouvettes tubulaires ont été calculés. Comme il a été mentionné précédemment, les calculs se font dans l'hypothèse d'un front de diffusion plan, cela revient à dire que nous assimilons nos éprouvettes à des plaques de 500μm d'épaisseur.

• **Phase d'enrichissement** : La condition aux limites pour cette phase se base sur l'hypothèse d'une saturation immédiate en carbone à la surface de l'acier (cf figure II.7). La résolution de l'équation II.8 avec une telle condition aux limites conduit à la solution décrite par l'équation :

$$\frac{C_{sat} - C}{C_{sat} - C_0} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_C^\gamma t}} \quad (\text{II.9})$$

Où C_{sat} correspond à la limite de solubilité du carbone dans l'austénite à la température de traitement (correspondant à la teneur en carbone à la surface des pièces), C_0 la teneur en carbone initiale et D_C^γ le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite, estimé à $2,68.10^{-6} \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ pour $T=900^\circ\text{C}$ selon la formule empirique établie par Lee et al. [62]. Les calculs d'équilibre ont montré que $C_{sat}=1,1\%_m$ à 900°C . La phase d'enrichissement est terminée lorsque la prise de masse calculée par intégration du profil carbone atteint celle nécessaire pour l'enrichissement à 0,6%_m des deux éprouvettes tubulaires (environ 15 mg au total). Les calculs prédisent un temps d'enrichissement de 55 minutes environ (3310 s.) pour satisfaire cette condition. La figure II.14(a) représente l'évolution du profil carbone calculé à différents instants de la phase d'enrichissement.

• **Phase de diffusion** : l'objectif est ici de déterminer le temps nécessaire à l'homogénéisation de la teneur en carbone dans les 500 μm des éprouvettes. La condition aux limites est caractérisée par un flux de carbone nul en surface des pièces : $\Phi_S = -D_C^\gamma \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$. La solution particulière de l'équation de la diffusion pour ces conditions est complexe, des éléments de résolution sont proposés par Adda et Philibert [63]. Les calculs prédisent une homogénéisation du profil de teneur en carbone au sein des éprouvettes après 2 heures de diffusion environ (7020 s.). La figure II.14(b) présente des profils carbone calculés à différents instants de la phase de diffusion.

II.4.1.b. Essais sur éprouvette

Il s'agit ici de tester expérimentalement les conditions opératoires déterminées par les calculs de diffusion. Des traitements d'enrichissement en carbone ont été menés sur des lots de deux éprouvettes tubulaires dans le four à thermobalance de laboratoire. Afin de vérifier l'hypothèse d'une saturation immédiate en carbone à la surface des pièces, nous avons réalisé des traitements avec des pressions partielles différentes de méthane. Lors des traitements, une pression partielle de 5% de dihydrogène est maintenue afin que l'atmosphère présente un caractère réducteur vis à vis de la petite quantité d'oxygène pouvant être présente dans le four (sous forme d'impureté dans les gaz injectés par exemple).

L'évolution de la prise de masse lors de 3 traitements d'enrichissement sous des pressions partielles de méthane de 15, 30 et 50% est présentée à la figure II.15(a). Les prises de masse globales des échantillons traités à 15 et 30% de méthane sont équivalentes et proches de la

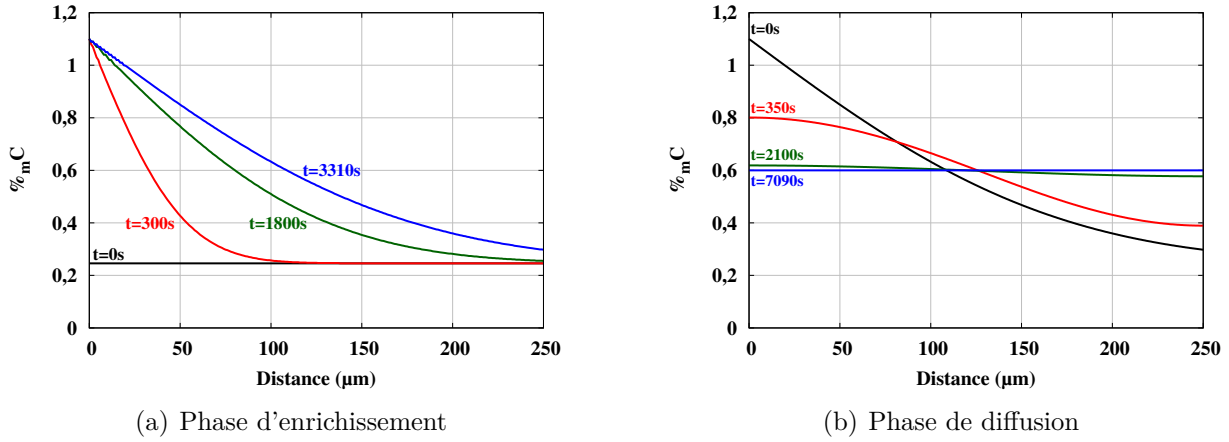


Fig. II.14: Évolution des profils carbone calculés à différents instants du traitement d'enrichissement en carbone. Les profils symétriques sont représentés sur la demi-épaisseur d'une éprouvette.

valeur souhaitée pour un enrichissement à $0,6\%_m\text{C}$ (15 mg). En revanche, lors du traitement à 50% de méthane, la prise de masse atteint une valeur plus élevée (~ 21 mg) bien que le débit de méthane soit coupé après une prise de masse de 15 mg. Compte-tenu de la forte concentration en gaz cémentant encore contenu dans l'enceinte du four, la réaction de cémentation continue après coupure du débit de gaz.

L'évolution linéaire de la prise de masse lors de l'enrichissement suggère que la cinétique est contrôlée par la réaction de dissociation du méthane en surface des échantillons. L'hypothèse d'une saturation de la surface utilisée pour les calculs se révèle donc inappropriée pour les conditions expérimentales. En effet, à 900°C , le taux de dissociation du méthane est trop faible pour permettre une saturation rapide de la surface [58]. On note une augmentation du flux de carbone Φ_C (correspondant à la pente des courbes thermogravimétriques en phase d'enrichissement) lorsque la pression partielle de méthane augmente, prouvant que la cinétique d'enrichissement est liée à la composition de la phase gazeuse (cf tableau II.2).

A partir des observations expérimentales, les profils carbone théoriques sont calculés en fin de phases d'enrichissement et de diffusion. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel DictraTM dans le système Fe-C pour une géométrie tubulaire, les conditions aux limites utilisées sont les suivantes :

- **Phase d'enrichissement** : Un flux de carbone constant est appliqué en surface des éprouvettes : $\Phi_S = -D_C \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \Phi_{exp}$. Les flux de carbone implémentés pour le déroulement des calculs correspondent à ceux mesurés expérimentalement et nous faisons l'hypothèse que le flux est identique de part et d'autre de la paroi tubulaire.

- **Phase de diffusion** : conditions identiques à celles utilisées pour les calculs préliminaires, Le flux de carbone est considéré nul en surface.

Les profils calculés en fin d'enrichissement (figure II.15(b)) présentent une asymétrie dans les trois cas d'étude. Cette asymétrie est due à une différence de surface d'échange entre les parois intérieure et extérieure des éprouvettes tubulaires. Bien que le flux de d'enrichissement soit égal de part et d'autre, la paroi extérieure présente une plus grande surface qui permet l'apport d'une plus grande quantité de carbone. De plus, pour les 3 conditions considérées, le temps de diffusion de 7020 s. permet en théorie d'homogénéiser

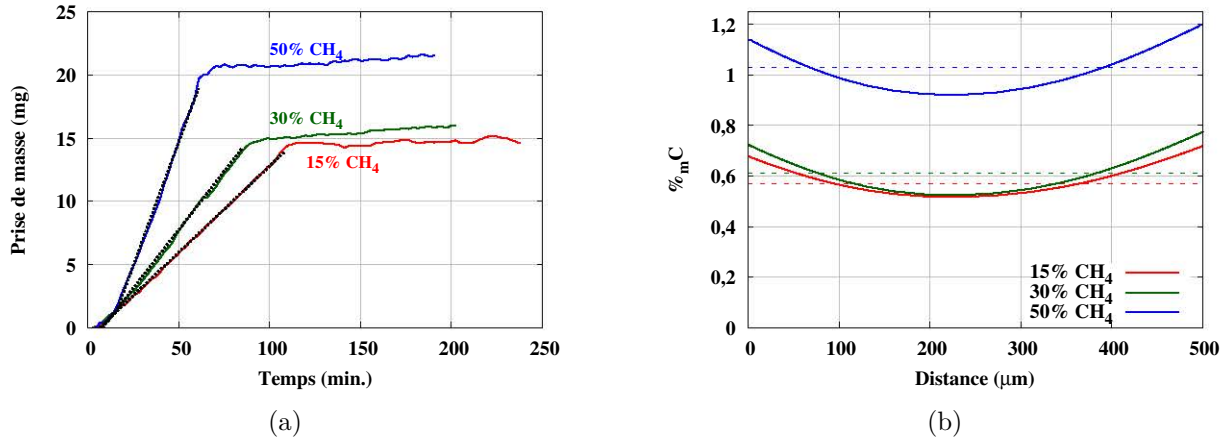


Fig. II.15: (a) Prises de masse mesurées à la thermobalance lors des essais d'enrichissement en carbone. (b) Profils carbone calculés en fin de phase d'enrichissement (traits pleins) et de diffusion (traits pointillés) depuis le rayon intérieur vers rayon extérieur. Les conditions de calcul (temps, flux de carbone) sont établies à partir des données expérimentales.

la teneur en carbone au sein des éprouvettes tubulaires. Les fractions massiques en carbone calculées en fin de diffusion sont en excellent accord avec celles calculées par les équations de la diffusion pour les trois cas considérés.

Le tableau II.2 résume entre autres les prises de masse mesurées par pesée de chaque éprouvette (Δm^p). Elles sont comparées à celles mesurées par la thermobalance (Δm^{TB}). Les traitements à 15 et 50% de méthane conduisent à des prises de masse homogènes entre les deux éprouvettes traitées simultanément. En revanche, on remarque un écart significatif de prise de masse entre les deux échantillons ayant subi le traitement avec 30% de méthane. Cette hétérogénéité est assimilée à un décalage de l'injecteur dans le four, conduisant à un enrichissement préférentiel de l'éprouvette la plus proche de ce dernier. Les mesures de prise de masse par les deux méthodes conduisent à des résultats similaires pour les trois essais, ce qui prouve la fiabilité de la mesure par thermogravimétrie.

L'homogénéité de la teneur en carbone a été vérifiée pour chaque traitement par dosage du carbone à la microsonde électronique dans le sens radial des échantillons tubulaires. Les résultats obtenus sont présentés à la figure II.16. Comme attendu, l'échantillon issu du traitement à 50% de méthane montre une teneur en carbone globale plus élevée que les échantillons issus des traitements à 15% et 30% de méthane. Les profils de teneur en carbone des éprouvettes traitées avec les plus fortes pressions partielles de méthane sont homogènes, en accord avec les calculs de diffusion menés à partir des données expérimentales (figure II.15(b)). En revanche, le profil carbone de l'éprouvette traitée avec 15% de méthane montre une augmentation de la teneur en carbone depuis la paroi intérieure vers

p_{CH_4} (%)	Φ_C (g.mm ⁻² .s ⁻¹)	Δm^p (mg)	Δm^{TB} (mg)
15	2,4.10 ⁻⁹	+8,0 / +7,3	+14,7
30	3,2.10 ⁻⁹	+7,9 / +9,2	+16,0
50	6,6.10 ⁻⁹	+10,8 / +10,5	+21,7

Tab. II.2: Flux de carbone et comparaison des prises de masses lors des essais de d'enrichissement en carbone par le méthane. Les valeurs renseignées de Δm^p correspondent à la prise de masse de chacune des deux éprouvettes du traitement considéré.

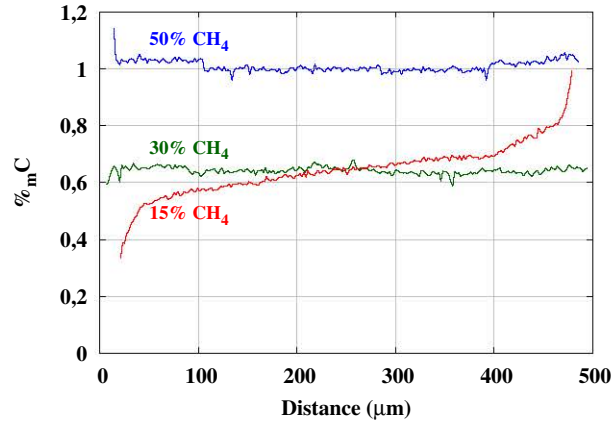


Fig. II.16: Dosage du carbone à la microsonde électronique d'échantillons issus des traitements d'enrichissement en carbone dans le four à thermobalance (paroi intérieure vers paroi extérieure).

la paroi extérieure, contrairement aux prédictions des calculs de diffusion. Cette observation indique que l'enrichissement en carbone est effectué préférentiellement par l'extérieur des éprouvettes tubulaires. Il est donc apparent que la durée de la phase de diffusion lors du traitement à 15% de méthane est insuffisante pour l'homogénéisation du carbone sur l'épaisseur de la paroi.

II.4.2. Transposition des paramètres en conditions semi-industrielles

II.4.2.a. Traitement à pression atmosphérique

Les essais de cémentation effectués en laboratoire ont permis de disposer des conditions adéquates pour les traitements de cémentation de nos lots d'éprouvettes. Au regard des résultats obtenus, nous avons choisi de réaliser les traitements de cémentation avec une pression partielle de méthane de 15% afin de contrôler au maximum l'enrichissement des éprouvettes. Ce choix conduit à augmenter la durée de la phase de diffusion afin d'obtenir une teneur en carbone homogène dans l'ensemble des éprouvettes. L'objectif ici consiste à d'enrichir deux lots de 30 éprouvettes avec des teneurs de 0,6 et 0,8%_m de carbone.

Les essais ont été menés dans le four pilote semi-industriel SOLOTM, les traitements sont effectués selon le même schéma global que les essais en laboratoire. L'apport de dihydrogène a cependant dû être supprimé pour des raisons de sécurité. Les éprouvettes sont maintenues par des fils de nickel au centre de deux paniers de traitement comme le montre le schéma à la figure II.17(a). Leur disposition au sein de la charge est schématisée à la figure II.17(b).

Les cycles de traitement sont présentés à la figure II.18(a), ils sont définis en 4 étapes distinctes et similaires à celles décrites précédemment :

- **Chauffage** : l'enfournement des éprouvettes est effectué dans le four préchauffé à 900°C. On considère que l'homogénéisation en température est établie dès que la température du four est revenue à sa température de consigne après enfournement. L'enceinte est balayée avec un flux important de diazote pour éviter au maximum l'introduction d'air et minimiser ainsi l'oxydation des éprouvettes durant le chauffage.

- **Enrichissement** : cette étape correspond à l'injection du méthane dans l'enceinte. Le débit de méthane imposé (15 L.min⁻¹), établi lors d'essais préliminaires, conduit à une pression partielle de 30%, supérieure aux 15% utilisés en laboratoire de manière à compen-

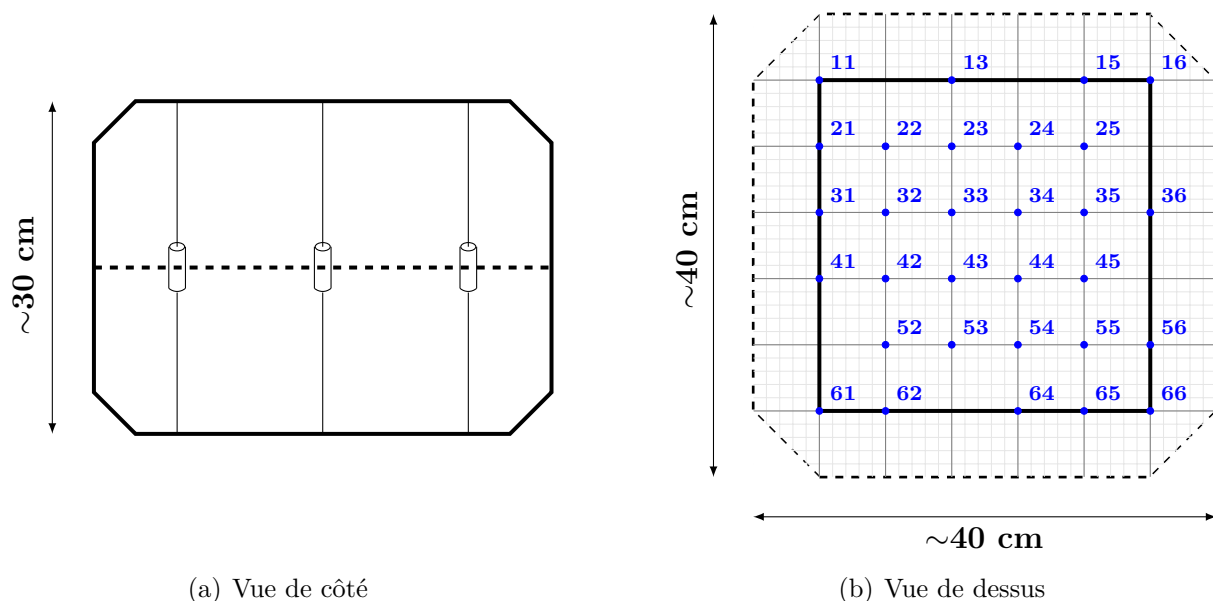


Fig. II.17: Représentation schématique des charges traitées dans le four de cémentation SOLOTM à pression atmosphérique.

ser les conditions hydrodynamiques différentes de celles du four de laboratoire. La durée des phases d'enrichissement constitue l'unique différence entre les deux traitements. Pour l'enrichissement à $0,6\%_mC$, elle a été calquée sur celle établie en conditions de laboratoire (120 minutes). Étant donné le flux d'enrichissement linéaire observé (cf figure II.2), le temps d'enrichissement nécessaire pour enrichir les éprouvettes à la teneur de $0,8\%_mC$ (190 minutes) a été défini en appliquant une règle de proportionnalité. Des analyseurs en sortie de four ont permis un suivi continu de la composition du mélange gazeux. La figure II.18(b) montre l'évolution des pressions partielles en méthane et en dihydrogène durant les deux traitements. Une pression partielle d'environ 40% de dihydrogène issu de la réaction de craquage de la molécule de méthane aux interfaces gaz/solide (échantillons et parois du four) est quasi-immédiatement formée, elle correspond à une pression partielle de méthane craqué de 20% (une molécule de méthane conduit à la formation de deux molécules d'hydrogène). La pression partielle de méthane non dissocié atteint 20%. Ces analyses permettent de calculer le taux de dissociation du méthane : $\alpha = 50\%$, valeur identique à celles obtenues lors des essais de mise au point.

- **Diffusion** : comme précisé précédemment, le temps de diffusion sous atmosphère neutre ($100\%N_2$) a été allongée de 30 minutes par rapport aux essais effectués dans le four de la thermobalance.

- **Refroidissement** : en fin de phase de diffusion, la charge est trempée dans un bain eau-PVP (Poly-VinylPyrolidone) chauffé à $30^\circ C$ et légèrement brassé. Pour s'assurer du refroidissement à cœur des éprouvettes, la charge est immergée pendant 20 minutes dans le bac de trempe.

Les prises de masse de chacune des éprouvettes traitées, reportées en fonction de leur position dans la charge sont présentées aux figures II.19(a) et II.19(b). Pour quantifier les hétérogénéités de teneurs en carbone que semblent montrer les mesures établies par pesées, des dosages carbone ont été réalisés sur 3 éprouvettes : l'une ayant une prise de masse moyenne ainsi que celles présentant la plus forte et la plus faible prise de masse. Les profils

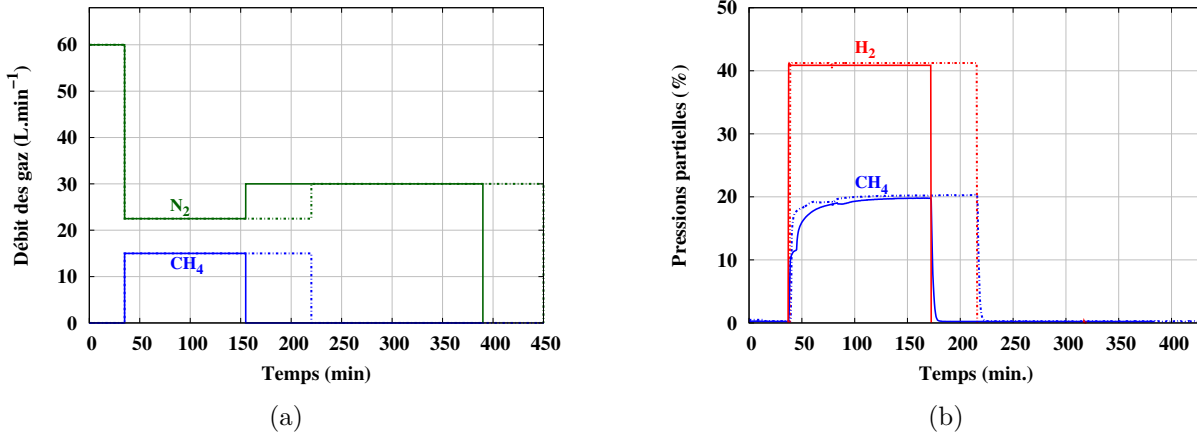


Fig. II.18: (a) Débits des gaz imposés pour les traitements d'enrichissement en carbone dans le four SOLOTM.
(b) Suivis continu de la décomposition du méthane lors des traitements (mesures en sortie de four).

obtenus pour les deux traitements sont présentés sur les figures II.19(c) et II.19(d). Enfin, les principaux résultats sont résumés dans le tableau II.3 dans lequel la prise de masse théorique est calculée par bilan de matière en faisant l'hypothèse que la variation de masse est uniquement due à l'apport de carbone :

$$m_f = \frac{m_i - w_i^C \cdot m_i}{1 - w_f^C} \quad (\text{II.10})$$

Avec : m_i : masse initiale (g)
 m_f : masse finale (g)
 w_i^C : fraction massique de carbone initiale - 0,246%_m
 w_f^C : fraction massique de carbone finale

La faible dispersion des prises de masses σ autour de la valeur moyenne $\overline{\Delta m}$ au sein des deux charges montre l'homogénéité du brassage gazeux dans l'enceinte de traitement. De plus, les analyses chimiques montrent des profils radiaux de teneurs en carbone sensiblement homogènes au sein des éprouvettes analysées. En contradiction avec les différences de prises de masses des éprouvettes analysées, on observe des teneurs en carbone voisines pour les deux traitements. Les différences de prises de masses mesurées entre les différentes éprouvettes peuvent être expliquées par la présence de résidus de liquide de trempe à l'intérieur des tubes. Le profil plat de dureté dans le sens longitudinal d'une éprouvette traitée avec 120 minutes d'enrichissement (figure II.20) montre une bonne homogénéité du carbone sur l'ensemble de l'éprouvette et la valeur moyenne (Hv=840) est en bonne corrélation avec les teneurs en carbone mesurées dans le sens radial.

% _m C ^{visé}	Δm^{theo} (mg)	temps d'enrichissement	Δm^{exp} (mg)	$\overline{\Delta m}$ (mg)	σ (mg)	% _m C ^{exp}
0,6	126,6	2h00	139,34	4,65	0,46	0,58
0,8	203,2	3h15	142,97	4,77	0,52	0,61

Tab. II.3: Récapitulatif des résultats obtenus lors des enrichissements en carbone dans le four SOLOTM.

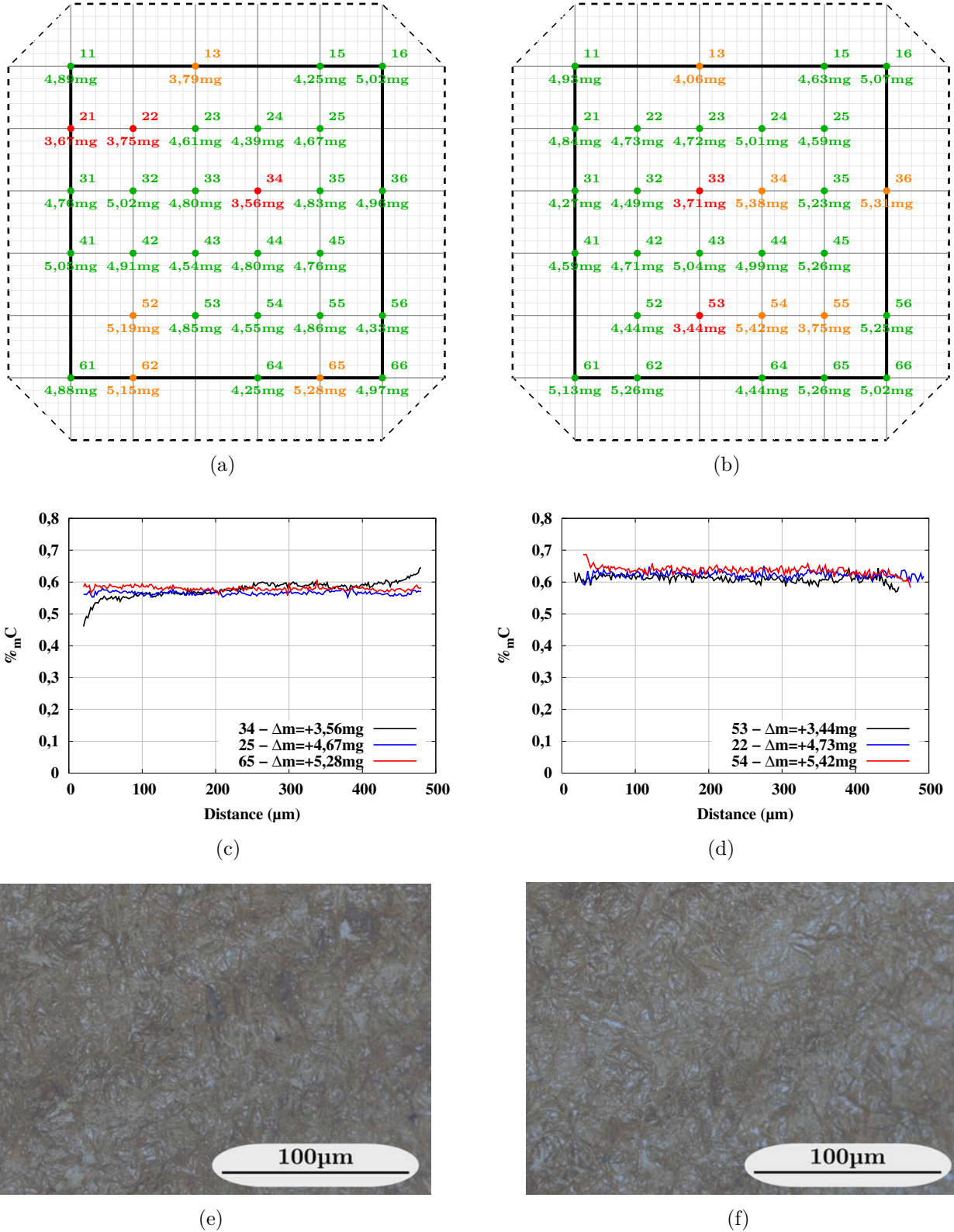


Fig. II.19: (a-b) : Prise de masse des éprouvettes et répartition en fonction du placement dans le four ((a) 120 minutes d'enrichissement, (b) 165 minutes d'enrichissement).
 (c-d) : Dosage du carbone à la microsonde électronique dans le sens radial des échantillons depuis le rayon intérieur vers le rayon extérieur ((c) 120 minutes d'enrichissement, (d) 165 minutes d'enrichissement).
 (e-f) : Microstructures observées en microscopie optique après attaque nital-4% ((e) 120 minutes d'enrichissement, (f) 165 minutes d'enrichissement).

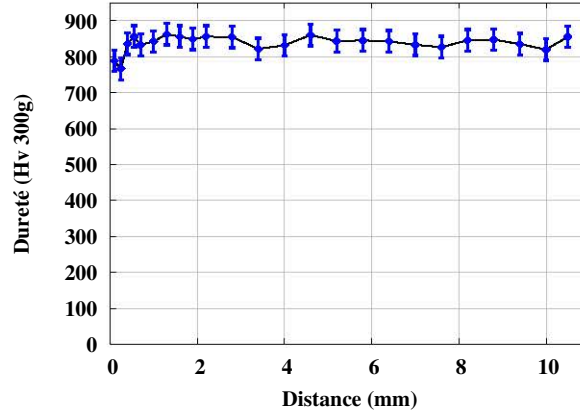


Fig. II.20: Profil de dureté dans le sens longitudinal de l'éprouvette 25 ($\Delta m = +4,67\text{mg}$, 120 minutes d'enrichissement).

Malgré le temps d'enrichissement rallongé lors du traitement visant une teneur de $0,8\%_m\text{C}$, la prise de masse globale ainsi que les teneurs en carbone mesurées sont proches de celles obtenues pour le traitement d'enrichissement visant $0,6\%_m\text{C}$. Les conditions de traitement mises en place conduisent donc à l'égalité des activités du carbone au sein des phases gazeuse et solide. La réaction d'enrichissement se trouve donc à l'équilibre lorsque la teneur en carbone dans l'austénite atteint une valeur proche de $0,6\%_m$. Pour enrichir les éprouvettes avec une plus grande quantité de carbone, il est donc indispensable de décaler l'équilibre de la réaction d'enrichissement en augmentant la pression partielle de méthane dans l'atmosphère.

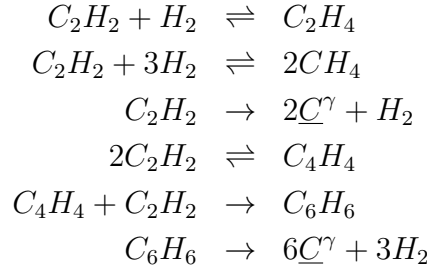
Des microstructures martensitiques homogènes sont obtenues après trempe pour les deux traitements (figures II.19(e) et II.19(f)). Le dosage par diffraction des rayons X sur une éprouvette issue du premier traitement ($0,6\%_m\text{C}$ visé) conduit à une fraction de $7,1\%_m$ d'austénite résiduelle.

II.4.2.b. Traitement en basse-pression

Dans le but d'obtenir un lot d'éprouvettes contenant une teneur en carbone plus grande, nous avons réalisé un traitement au sein du four de traitement thermochimique à basse-pression de PSA (Belchamp). Il s'agit ici de cémenter un lot de 22 éprouvettes tubulaires en visant une teneur en carbone proche de $0,8\%_m$.

Le chauffage à 880°C des échantillons est effectué à une vitesse de 15°C.s^{-1} sans injection de gaz. La charge est considérée homogène en température après 40 minutes de chauffage.

L'enrichissement des éprouvettes se réalise par des séquences pulsées d'injections d'acétylène (C_2H_2) suivies de phases de diffusion sous N_2 , comme le montre le cycle des gaz durant le traitement présenté à la figure II.21. L'enrichissement en carbone est donc obtenu par décomposition de l'acétylène qui se réalise selon un processus très complexe, Norinaga [64] a mis au point un modèle cinétique de décomposition de l'acétylène basé sur plus de 800 équations chimiques et permettant de décrire les phénomènes de formation/décomposition de quelques 227 composés carbonés. Par une étude mathématique du modèle complet, Graf [65] a établi un modèle global réduit du processus de décomposition de C_2H_2 , se basant sur 9 équations chimiques et 7 espèces prépondérantes :



Le modèle ainsi établi a par la suite été appliqué par Khan [66] pour application directe à la cémentation basse-pression. Le développement du modèle global réduit est actuellement en cours par Dal'Maz Silva [2] dont les travaux de thèse s'intéressent aux interactions gaz/solide lors du procédé de carbonituration basse-pression. Ces travaux permettront à terme de réaliser les calculs cinétiques couplés avec les caractéristiques hydrodynamiques (distribution des temps de séjour) et thermiques (profils de température) du four de traitement.

L'ensemble du traitement décrit ici se déroule sous une pression de 8 mbar et chaque séquence est définie par trois phases consécutives. Les paramètres du traitement ont été choisis empiriquement à partir d'essais antérieurs mené par PSA et à l'aide de l'algorithme de calcul établi par le fournisseur du four (ECMTM), très souvent basé sur des fonctions paramétriques empiriques [67] :

- **Injection de l'acétylène** : d'une durée de 25 secondes environ à un débit de 2000 L.min⁻¹, elle correspond à l'apport de carbone en surface des pièces traitées.
- **Purge de l'acétylène** : correspond à l'injection d'un fort débit de N₂ (4000 L.min⁻¹) pendant une durée de 100 secondes. La purge du four est nécessaire pour éviter le sur-enrichissement des échantillons par l'acétylène restant dans l'enceinte après son injection. En effet, des essais préliminaires sur des lots de deux éprouvettes ont montré que l'absence de cette phase conduit à la formation de carbures en surface en trop grande quantité pour permettre leur dissolution lors des phases de diffusion.
- **Diffusion sous diazote** : permet l'homogénéisation de la teneur en carbone des éprouvettes. Elle se réalise sous un débit de 1000 L.min⁻¹ de N₂ pour des durées variables allant de 7 minutes après la première injection jusqu'à 3 heures après la dernière.

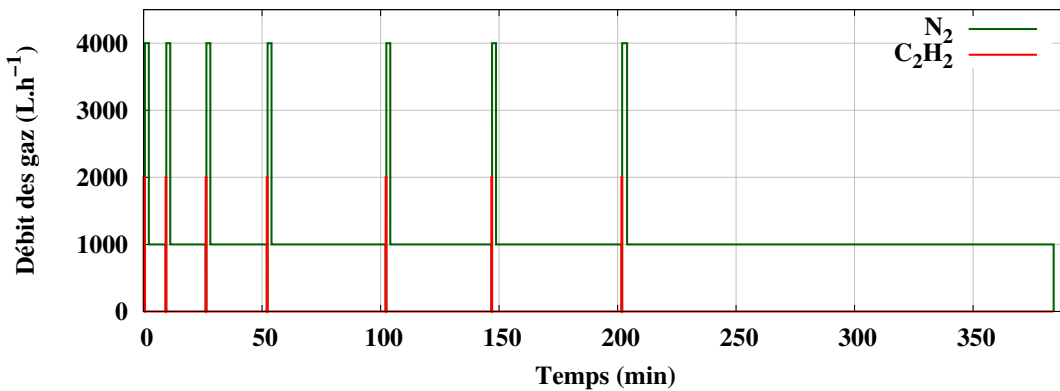


Fig. II.21: Débits des gaz imposés pour le traitement de cémentation basse-pression.

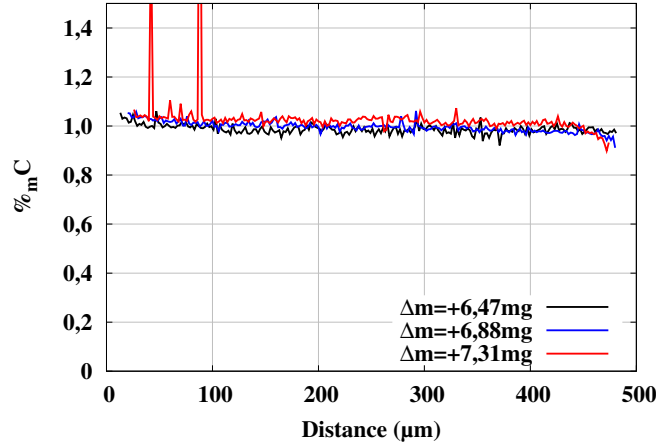


Fig. II.22: Dosage du carbone à la microsonde électronique dans le sens radial des échantillons traités en basse pression (rayon extérieur vers rayon intérieur).

À la fin de la dernière phase de diffusion, les échantillons sont trempés par soufflage à fort débit de diazote cassant la basse pression.

La prise de masse globale des échantillons de 149,62mg conduit à une teneur en carbone calculée de 0,85%_m (équation II.10), valeur proche des 0,8%_mC visés. La dispersion des prises de masses autour de la moyenne sont du même ordre de grandeur que celle obtenue lors des traitements à pression atmosphérique : $\Delta m = (6,80 \pm 0,46) \text{mg}$. Les profils radiaux en carbone présentés à la figure II.22 sur trois échantillons de prises de masses différentes présentent des teneurs en carbone homogènes et d'une valeur moyenne proche de 1%_m. La présence de pics de forte intensité proche de la surface extérieure d'un échantillon témoigne de la précipitation de cémentite lors de l'enrichissement provoquée par un dépassement local de la limite de solubilité du carbone dans l'austénite (calculée à 1,1%_m par ThermoCalc). La teneur en carbone mesurée est surestimée par rapport à celle calculée par bilan de masse, ce qui laisse supposer l'établissement d'une autre réaction physico-chimique lors des enrichissements en basse-pression. Cependant, nous n'avons aucune hypothèse pouvant expliquer ce phénomène.

II.5. Enrichissement en azote

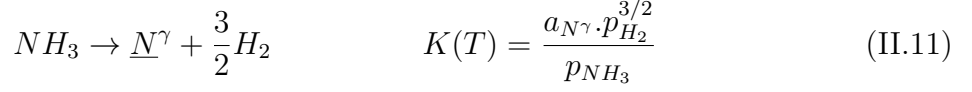
Pour réussir à passer outre les difficultés inhérentes à l'enrichissement en azote à haute température (domaine austénitique) identifiées précédemment, les phénomènes mis en jeu lors des traitements ont d'abord été étudiés de manière théorique et expérimentale.

Cette partie détaille dans un premier temps l'aspect thermodynamique de la réaction d'enrichissement, à la base du contrôle de nos traitements. La mise au point sur échantillon est ensuite décrite en s'intéressant à l'influence des différents paramètres de traitement sur la qualité de l'enrichissement. Les caractérisations microstructurales des échantillons enrichis, déterminantes pour l'étude des cinétiques au refroidissement faisant l'objet du chapitre IV, sont finalement présentées.

II.5.1. Thermodynamique de la décomposition de l'ammoniac

L'enrichissement en azote des échantillons est obtenu par la réaction de craquage de l'ammoniac présentée précédemment (équation II.4). Pour contrôler la quantité d'azote introduit en phase solide, une démarche similaire à celle habituellement utilisée pour les enrichissements en azote en phase ferritique [43, 68] a été entreprise. La démarche est basée

sur la détermination de la constante d'équilibre en fonction de la pression partielle en ammoniac :



Avec p_i : pression partielle de l'espèce i

a_{N^γ} : activité en azote dans la solution solide austénitique

La constante $K(T)$ se base sur la formation de la molécule d'ammoniac à partir d'un mélange de dihydrogène et de diazote¹ :

$$\frac{1}{K(T)} = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^{3/2}} \quad (II.12)$$

La constante d'équilibre $K(T)$ est également dépendante de la température et reliée à la variation d'enthalpie libre standard de transformation (ΔG°) selon l'équation :

$$\frac{1}{K(T)} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (II.13)$$

Les travaux de Du [69] ont permis de calculer la valeur de la variation d'enthalpie libre en fonction de la température (en °C, R exprimé en $J.mol^{-1}.^\circ C^{-1}$) :

$$\Delta G^\circ (J.mol^{-1}) = -45403 + 128,94.T + 10,785.T.ln(T) - R.T.ln(10^5) \quad (II.14)$$

L'activité en azote dans l'austénite (a_{N^γ}), directement reliée à sa concentration et déterminée à l'aide de la base de donnée *SSOL2* du logiciel ThermoCalc, présente un changement de pente pour une teneur en azote proche de 0,1%_m (figure II.23(a)). Ce changement de pente est attribué à la précipitation de nitrures de chrome dans l'austénite : en effet, l'abaissement de la teneur en chrome de l'austénite conduit à la diminution de l'activité de l'azote en solution solide [49, 10]. La limite de précipitation du CrN dans l'austénite étant faible dans l'acier de base (cf figure II.5), pour les teneurs supérieures, les teneurs en azote de l'austénite (%_mN^γ) et totale (%_mN^T), qui comprend l'azote contenu dans les nitrures de chrome, seront distinguées.

En associant les équations II.12 et II.13, il est possible de définir une nouvelle constante Kn , largement utilisée dans la littérature pour le contrôle du procédé de nitruration [68] :

$$Kn = a_{N^\gamma} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \quad (II.15)$$

À l'aide des valeurs d'activité de l'azote en phase solide (a_{N^γ}) déterminées par ThermoCalc[®] et de la valeur du ΔG° à 900°C, il est possible de tracer l'évolution, à l'équilibre thermodynamique, de la constante Kn en fonction de la teneur en azote (figure II.23(b)). La limite de précipitation du nitrure de chrome CrN est encore une fois mise en évidence par la séparation des courbes de Kn en fonction de %_mN^γ et %_mN^T. L'évolution de Kn avec la teneur en azote de la solution solide austénitique est voisine de celle calculée dans le système Fe-N où aucune réaction de précipitation n'est observée pour l'intervalle de teneur en azote

1. Pour la suite des calculs, la pression partielle du diazote p_{N_2} sera calculée à partir de la l'activité en azote à l'équilibre dans la phase austénitique en considérant $p_{N_2} = a_{N^\gamma}$.

considéré. La composition en éléments substitutionnels de l'austénite présente une influence limitée sur son enrichissement en azote, en revanche, elle régit les équilibres de formation des nitrures thermodynamiquement stables à la température de traitement.

Les calculs thermodynamiques montrent qu'il est a priori possible de déterminer une valeur de Kn permettant l'enrichissement de l'acier avec une concentration massique d'azote dans l'austénite visée. De plus, le contrôle du Kn passe par le contrôle de la pression partielle d'ammoniac (équation II.15) dans l'enceinte, la mesure de la teneur en ammoniac non-dissocié est donc indispensable pour le pilotage de nos essais d'enrichissement.

II.5.2. Exemple de traitement

Les traitements d'enrichissement ont été réalisés sur des lots de 6 éprouvettes lamellaires dans le four de la thermobalance. Les débits d'entrée des gaz constituant l'atmosphère de traitement (NH_3 , H_2 et N_2) sont établis de manière à viser une valeur de Kn prédéterminée correspondant à une teneur en azote finale choisie et tenant compte de la décomposition de la molécule d'ammoniac en phase gazeuse (en supposant le régime stationnaire de circulation des gaz). Le suivi de la prise de masse *in situ* permettra de suivre la cinétique d'enrichissement tandis que l'analyse de la composition du mélange gazeux en sortie de four durant les différentes étapes du traitement rendra compte de la valeur réelle du Kn dans l'enceinte.

Un essai d'enrichissement en azote pour lequel nous avons visé une teneur finale de $0,3\%_mN$ est ici détaillé. Au regard du fort taux de dissociation thermique de l'ammoniac jouant en défaveur de l'apport d'azote en phase solide, les conditions opératoires ne seront pas transposées en conditions semi-industrielles pour lesquelles le contrôle de l'enrichissement devient encore plus délicat.

Après la phase de chauffage et d'homogénéisation en température des éprouvettes (réalisées sous atmosphère neutre de N_2), les débits d'entrée des gaz de traitement sont réglés de manière à établir le Kn visé de $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-0,5}$. La prise de masse est suivie à partir de la phase d'enrichissement correspondant à l'injection de l'ammoniac dans le réacteur, son évolution est présentée à la figure II.24. La figure présente également l'évolution du paramètre

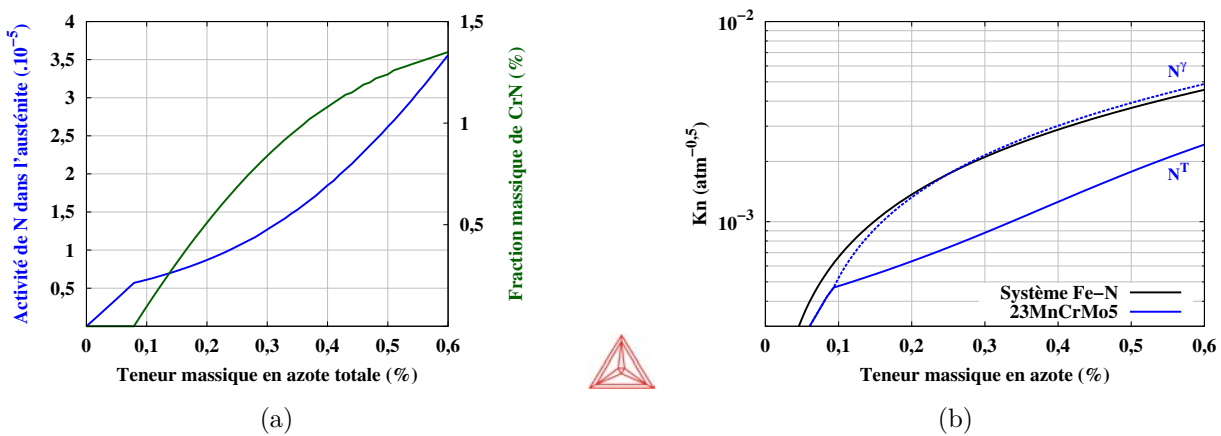


Fig. II.23: Calculs à l'équilibre thermodynamique (base de donnée SSOL2) :

(a) Évolutions de l'activité de l'azote en phase solide (courbe bleue) et de la fraction massique de CrN (courbe verte) lors de l'enrichissement.

(b) Évolution du paramètre Kn en fonction de la teneur en azote en phase solide dans les systèmes Fe-N et 23MnCrMo5 (en utilisant la composition chimique détaillée dans le tableau I.1).

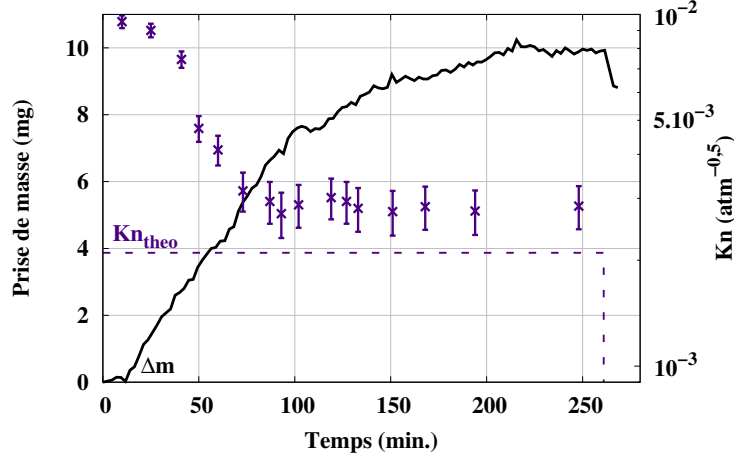


Fig. II.24: Exemple de traitement d'enrichissement en azote : Suivi continu de la prise de masse du lot d'éprouvettes, comparaison entre le Kn piloté en entrée de four et celui mesuré en sortie du réacteur (points).

Kn durant le traitement, obtenu à partir des mesures de pressions partielles d'ammoniac en sortie de four (exprimées en bar) selon la formule II.16 établie pour des mélanges NH_3-NH_3 craqué [68] :

$$Kn = p_{NH_3} \times \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{1}{(1 - p_{NH_3})} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (II.16)$$

La prise de masse des échantillons présente dans un premier temps (jusqu'à 110 minutes) une augmentation associée à l'apport d'azote au sein des éprouvettes. Le caractère linéaire de la prise de masse en fonction du temps permet de calculer le flux d'enrichissement en azote de $8,4 \cdot 10^{-10} \text{ g.s}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$. Durant cette période, la diminution du paramètre Kn est directement liée à l'établissement du régime stationnaire de circulation des gaz. Le régime stationnaire est obtenu après 60 minutes de traitement environ, durée supérieure à celle obtenue dans le four vide à 900°C de 25 minutes (cf figure II.13). L'établissement du pseudo-équilibre de craquage de l'ammoniac à la surface des échantillons provoque donc des perturbations sur la circulation gazeuse au sein de l'enceinte de traitement, nécessitant de doubler la durée nécessaire pour atteindre le régime stationnaire. Le paramètre Kn mesuré en régime stationnaire se stabilise autour d'une valeur plus élevée que celle pilotée en entrée de four car la détermination des débits gazeux permettant de piloter le Kn théorique ne tient pas compte des diverses réactions s'établissant dans l'enceinte (craquage en surface, recombinaisons, décarburation, ...).

Une diminution progressive du flux d'enrichissement est ensuite observée, elle est due à un changement de régime d'enrichissement. En effet, une fois que la teneur en azote à la surface atteint la valeur dictée par le pseudo-équilibre gaz-solide, c'est à dire la teneur associée au Kn dans l'enceinte, seule la diffusion de l'azote dans le volume des échantillons limite la réaction d'enrichissement. Durant cette phase, la teneur en azote s'homogénéise au sein de la phase solide. La diminution progressive du flux d'enrichissement est expliquée par la diminution de l'amplitude du gradient de concentration en azote entre la surface et le cœur des échantillons, impliquant une diminution de la vitesse de diffusion. La prise de masse se stabilise finalement autour de 9,7 mg, traduisant l'établissement d'un équilibre entre la phase gazeuse et la phase solide dans l'ensemble de son volume. Le système a néanmoins été maintenu sous les mêmes conditions pendant 30 minutes pour s'assurer de l'homogénéité en composition des éprouvettes traitées. Juste avant la trempe à l'huile, il est

Éprouvette n°	N1	N2	N3	N4	N5	N6
Δm (mg)	+1,62	+1,70	+1,69	+1,61	+1,67	+1,71

Tab. II.4: Prises de masses des éprouvettes après le traitement d'enrichissement en azote.

nécessaire de purger le four avec du N_2 de manière à éviter la présence de dihydrogène et d'ammoniac lors de l'ouverture du clapet en sortie de four¹.

Les prises de masses des 6 éprouvettes à l'issue du traitement sont présentées dans le tableau II.4, la prise de masse moyenne est de $1,67 \pm 0,05$ mg. Les faibles variations de prises de masses entre les éprouvettes montrent une bonne homogénéité du brassage gazeux dans le four. La prise de masse totale obtenue par pesée des éprouvettes de 10,00mg est en accord avec la valeur lue sur le signal thermogravimétrique.

Des mesures de profils de teneurs en carbone et en azote dans le plan médian (à mi-hauteur) de l'échantillon N1 ont été effectuées à la microsonde électronique (figure II.25(a)). Le profil azote présente une ligne de base (azote en solution solide) homogène dans les 500 μm de l'épaisseur de l'échantillon lamellaire. La valeur moyenne de $0,4\%_m$ est supérieure à la teneur visée du fait de la valeur de Kn réelle supérieure à celle théorique, pilotée en entrée de four ($2,1 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-0,5}$). La présence de pics de forte teneur en azote dispersés dans toute l'épaisseur de l'échantillon correspond à la présence de nitrures précipités dans l'austénite. La mesure du profil carbone montre une décarburation globale des échantillons, en effet, la teneur en carbone est homogène avec une valeur moyenne de $0,125\%_m$, plus faible que la teneur nominale de l'acier ($0,246\%_m$). L'homogénéité de la composition chimique dans le sens longitudinal a également été vérifiée par la mesure du profil de dureté (figure II.25(b)). La valeur moyenne de dureté est en accord avec celle proposée par Simon et al. [33].

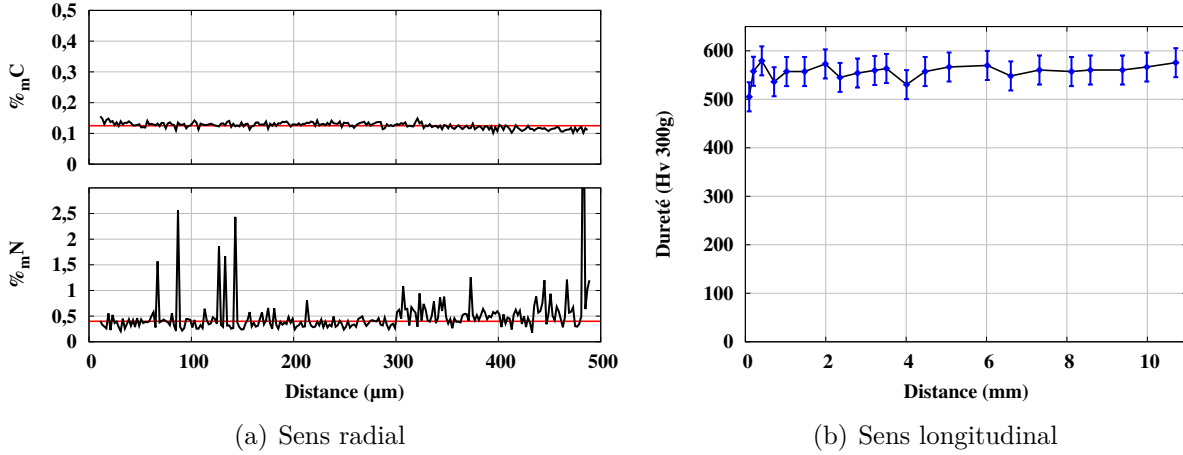


Fig. II.25: Détermination de l'homogénéité en carbone et en azote de l'éprouvette N1 ($\Delta m = +1,62$ mg) : (a) Profils de composition mesurés à la microsonde électronique dans le sens radial à mi-hauteur (les lignes rouges correspondent aux teneurs moyennes en solution solide) et (b) profil de dureté dans le sens longitudinal.

1. Lors de cette période, la diminution brutale de la prise de masse est due au changement de composition du mélange gazeux, réduisant ainsi la poussée provoquée par la circulation du flux gazeux sur le système de thermobalance.

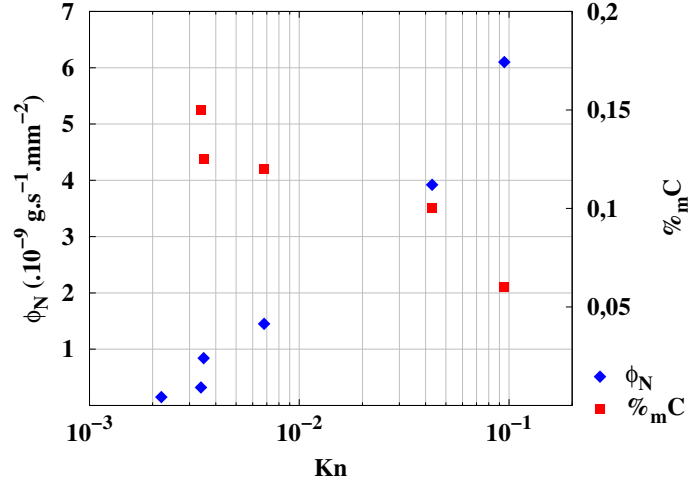


Fig. II.26: Influence du paramètre Kn sur le flux d'enrichissement en azote (ϕ_N) et sur la décarburation des échantillons.

II.5.3. Influence du Kn sur l'enrichissement

Le dépouillement de l'essai d'enrichissement en azote a montré qu'il est possible d'obtenir des échantillons de teneur en azote en solution solide austénitique homogène et contrôlée par le pilotage du Kn dans l'enceinte de traitement. La réalisation de traitements similaires effectués en instaurant des valeurs de Kn différentes dans l'enceinte a permis de caractériser l'influence de ce paramètre sur le déroulement général du traitement. La réalisation d'autres traitements avec des valeurs de Kn différentes a montré le caractère prépondérant de ce paramètre vis-à-vis de la cinétique d'enrichissement comme le montre la figure II.26.

En effet l'évolution du flux d'enrichissement ainsi que du taux de décarburation sont linéaires en fonction de $\log(Kn)$. Pour les faibles valeurs de Kn , le régime de transfert est limité par la réaction chimique à la surface. Or, la mise en place d'un Kn plus élevé nécessite d'augmenter la pression partielle d'ammoniac dans l'enceinte et donc d'augmenter la quantité de molécules résiduelles. Lors de l'augmentation de la pression partielle d'ammoniac, la réaction de craquage en surface est facilitée et, dès lors que la valeur de Kn devient suffisante pour saturer la surface, le transfert devient limité par la diffusion de l'azote en phase solide. L'évolution du flux d'azote en fonction du Kn est donc expliqué par le changement de régime d'enrichissement lors de l'augmentation de la teneur en ammoniac de la phase gazeuse. Cependant, même pour les plus grandes valeurs de Kn , le flux d'enrichissement en azote reste proportionnel à la valeur de $\log(Kn)$. De telles observations sont analogues à celles effectuées par Dulcy et Gantois lors d'essais de nitruration de fer pur dans le domaine ferritique [68].

De même, l'augmentation du Kn favorise la décarburation des échantillons. En effet, l'augmentation de la pression partielle d'ammoniac implique l'augmentation du nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés en surface, nécessaires pour le départ du carbone vers la phase gazeuse. La diffusion du carbone en phase solide vers la surface est à la fois accélérée par le flux d'azote (caractère répulsif de l'interaction C-N) et également par l'augmentation du "potentiel de décarburation" régi par la quantité d'hydrogène en surface. En résumé, l'augmentation de la quantité d'ammoniac par l'augmentation du Kn conduit à accélérer la diffusion du carbone et à favoriser la décarburation des échantillons, on note de plus que le taux de décarburation est directement proportionnel au flux d'azote ϕ_N . Il est également intéressant de remarquer l'homogénéité des profils carbone en fin de traitement laissant suggérer l'atteinte d'un état d'équilibre en composition des interstitiels. Cette hypothèse

est appuyée par le fait que, pour les valeurs de K_n testées, une décarburation totale des échantillons n'a jamais été obtenue, même en augmentant le temps de traitement.

II.5.4. Caractérisation de l'état brut d'enrichissement

Pour rendre compte de la qualité de l'enrichissement, les microstructures des échantillons ont été caractérisées *post mortem*.

L'observation en microscopie électronique à balayage des échantillons enrichis en azote puis trempés présente une structure composée de lattes de ferrite aciculaire assimilables à de la bainite (figure II.27(a)). En effet, nous n'observons pas le dédoublement des pics de diffraction de la phase ferritique et les diffractogrammes montrent la présence de cémentite formée lors de la trempe à l'huile. La présence de martensite n'est cependant pas à exclure. Les taux d'austénite résiduelle dosés par diffraction des rayons-X varient entre 5 et 10%_m suivant les teneurs en interstitiels.

Des mesures simultanées de profils de teneurs en azote et en éléments d'alliage substitutionnels (Cr, Mn et Si) dans le plan radial à mi-hauteur d'un échantillon enrichi ont été établies à la microsonde électronique (figure II.28). Le profil azote est similaire à celui discuté précédemment, il révèle une teneur en solution solide constante ainsi que la présence de nitrures. Les mesures de profils en éléments d'alliage substitutionnels ont permis de valider la présence de nitrures de chrome prédits par les calculs thermodynamiques. En effet, les pics de fortes teneurs en azote sont systématiquement accompagnés d'une forte teneur en chrome. De plus, des cartographies chimiques à la microsonde électronique ont permis d'identifier la présence de précipités de nature différente et contenant du silicium, du manganèse et de l'azote (figure II.29). Ces composés, identifiés comme des nitrures de type $MnSiN_2$ [70] sont thermodynamiquement instables et non pas été détectés lors des analyses par DRXHE sur les échantillons nitrurés. Il semble donc que ces nitrures précipitent en petite quantité et dans des conditions hors équilibre. Contrairement aux observations réalisées lors de la nitruration d'aciers dans le domaine ferritique [71, 72] où les précipités germent de manière intragranulaire, l'analyse de nos échantillons enrichis puis trempés montre le caractère hétérogène de la germination sur deux types de sites préférentiels :

- Les joints de grains austénitiques mis en évidence à la figure II.27(a).
- Les sulfures de manganèse (MnS) présents dans l'acier sous forme d'inclusions. Ceci est illustré à la figure II.27(b) dans le cas d'un nitrure de chrome. La germination sur de tels composés (figure II.29) explique l'augmentation de la teneur en manganèse parfois observée à la microsonde électronique aux mêmes positions que les nitrures de chrome et sans réponse significative du silicium.

Par ailleurs, les profils de composition montrent que les teneurs en Mn et Cr en solution solide (en dehors des pics de forte intensité correspondant à la présence de précipités) sont légèrement plus élevées que les teneurs globales présentées au tableau I.1. Ces écarts peuvent provenir de la présence de bandes ségréguées au sein de l'acier de base.

La stoechiométrie des nitrures de chrome a été vérifiée en microscopie électronique en transmission. Les clichés de diffraction des électrons obtenus sur un précipité ayant germé sur un joint de grain austénitique ont en effet permis d'identifier la structure CFC du nitrure de chrome de type CrN . Un exemple de cliché selon l'axe de zone $[100]$ est présenté à la figure II.27(c).

II.5.5. Comparaisons aux calculs thermodynamiques

Afin d'évaluer la fiabilité de la méthode de pilotage du procédé d'enrichissement, les résultats expérimentaux sont comparés aux prévisions d'équilibre détaillées précédemment

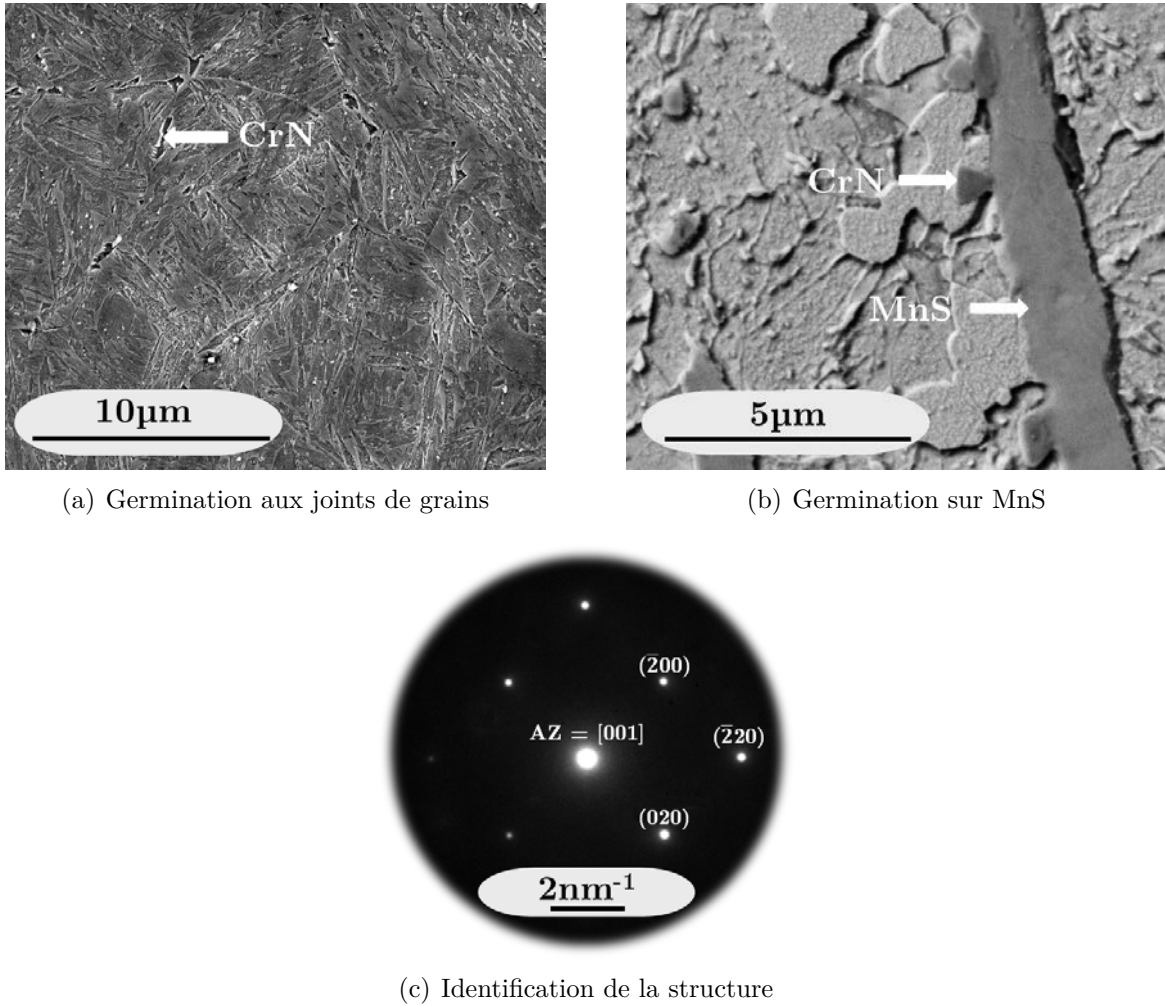


Fig. II.27: (a)-(b) : Micrographies MEB d'un échantillon nitruré illustrant différents sites de germination des nitrures de chrome (CrN).
(c) : Cliché de microdiffraction des électrons montrant les réflexions d'un précipité de CrN germé sur un joint de grain.

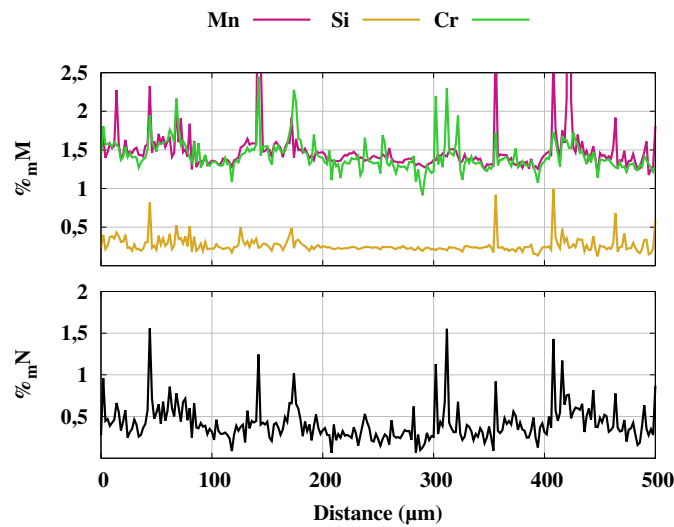


Fig. II.28: Profils de composition mesurés à la microsonde électronique dans le sens radial d'un échantillon enrichi avec un Kn de 3.10^{-3} .

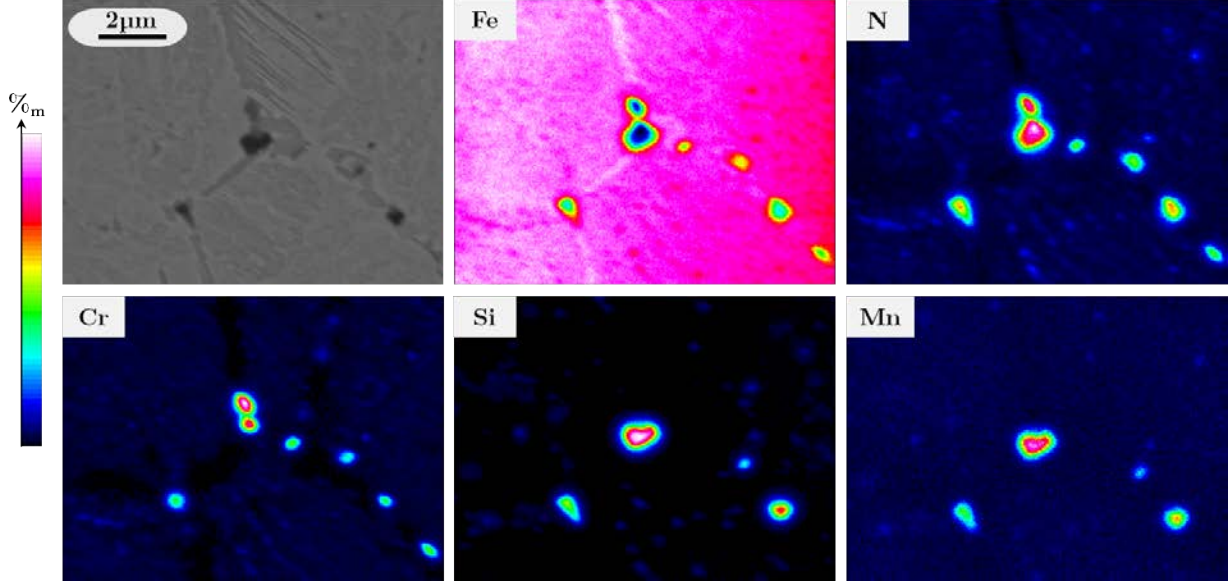


Fig. II.29: Caractérisation des précipités se formant lors de l'enrichissement en azote de l'acier en phase austénitique par cartographie WDS.

dans ce chapitre. La figure II.30(a) présente l'évolution à l'équilibre de la teneur en azote de la phase solide en fonction du paramètre Kn à laquelle sont superposés les différents points expérimentaux. Ces derniers sont constitués des teneurs en azote de la solution solide austénitique obtenues par mesure directe à la microsonde électronique ainsi que des teneurs en azote globale qui ont été estimées différemment suivant les échantillons :

- Les analyses de taux de phases par DRXHE à température ambiante ont permis de mesurer la fraction de CrN au sein de certains échantillons enrichis et trempés, nous avons donc pu calculer leur teneur en azote totale selon le bilan de matière :

$$\%_m N^T = \%_m N^\gamma \cdot f_\gamma + \%_m N^{CrN} \cdot f_{CrN} \quad (II.17)$$

Où $\%_m N^{CrN}$ correspond à la teneur en azote massique du nitrure de chrome ($\%_m N^{CrN} = 0,21$), f_γ et f_{CrN} les fractions massiques d'austénite et de CrN dans l'échantillon considéré.

- Pour les autres échantillons, la teneur en azote totale est estimée à partir des bilans de masse et des mesures à la microsonde électronique selon l'équation obtenue à partir du bilan de masses :

$$\%_m N^T = \frac{\Delta m + (\%_m C_i - \%_m C_f) m_i}{m_f} \quad (II.18)$$

La teneur en azote globale est ainsi estimée en prenant en compte la décarburation des échantillons et en faisant l'hypothèse que l'évolution de la masse des échantillons est uniquement due aux flux de carbone et d'azote lors des traitements.

La comparaison entre la courbe calculée $Kn = f(\%_m N^\gamma)$ avec les points expérimentaux laisse apparaître une bonne adéquation théorie/expérience. Malgré le fait que les points expérimentaux soient de manière générale légèrement supérieurs à la courbe calculée en conditions d'équilibre thermodynamique, il est possible de conclure que le contrôle du procédé d'enrichissement en azote en solution solide peut s'appuyer sur le contrôle du pseudo-équilibre associé à la réaction gaz-solide. L'instabilité des espèces réactives ne semble donc pas perturber l'établissement d'un pseudo-équilibre entre la phase gazeuse et la phase solide.

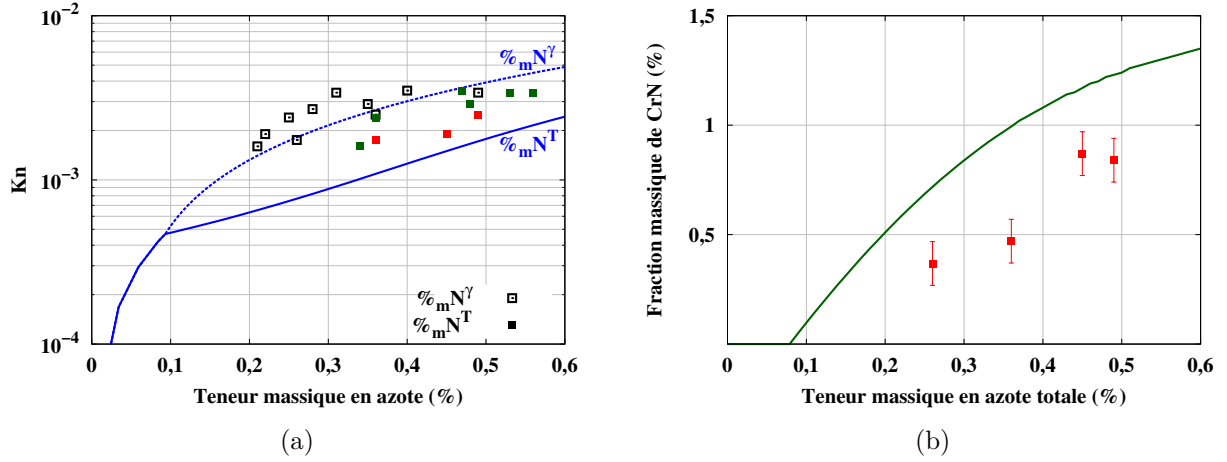


Fig. II.30: (a) Comparaison entre la courbe $Kn = f(\%_m N)$ obtenue par calculs à l'équilibre thermodynamique et les points expérimentaux à la température de 900°C. Les teneurs en azote de l'austénite (points noirs) proviennent des mesures à la microsonde électronique, les teneurs en azote totales ont été obtenues à l'aide des équations II.17 (points rouges) et II.18 (points verts).
 (b) Comparaison des teneurs en CrN expérimentales (obtenues par DRXHE à T_{amb}) et calculées avec ThermoCalc (calculs à 900°C) en fonction de la teneur en azote totale.

Les faibles écarts observés sont associés à l'évolution de la composition chimique du système et principalement à la décarburation des échantillons permettant une légère augmentation de la solubilité de l'azote dans la phase austénitique.

En revanche, la comparaison entre les teneurs en azote globales $\%_m N^T$ présente des écarts significatifs entre la courbe calculée et les points expérimentaux. La teneur en azote mesurée est en effet systématiquement inférieure à celle prédite par l'état d'équilibre pour l'ensemble des essais. Il est à noter que les teneurs en azote obtenues pour les échantillons analysés par DRXHE (équation II.17) sont systématiquement plus proches de la courbe d'équilibre que les teneurs en azote calculées par bilan de masse (équation II.18). Il semble donc que le calcul de $\%_m N^T$ par bilan de masse conduise à une estimation moins précise du taux d'azote. Il est possible d'associer ce manque de précision au caractère indirect de la méthode par la prise de masse en comparaison à la mesure directe des fractions de nitrures par DRXHE. De plus, les limites de sensibilité des mesures de masses à la balance de précision (légèrement inférieures à 0,1 mg) ont été rencontrées. En effet, une augmentation de teneur en azote de 0,025%_m conduit à une prise de 0,1mg environ. Il est cependant possible de conclure que les écarts observés proviennent d'une quantité de nitrure au sein de nos échantillons plus faible que celle prédite par les calculs comme le montre la figure II.30(b). Différentes pistes sont envisageables pour expliquer les écarts observés :

- La formation des nitrures CrN est limitée par la diffusion des atomes de chrome au sein de la structure. Les temps de traitement établis peuvent donc être insuffisants pour permettre d'atteindre la teneur d'équilibre en CrN.
- L'incertitude de mesure associée au dosage de l'azote en solution solide par microsonde électronique (évaluée à 0,07%_m).
- La formation d'autres nitrures lors du procédé d'enrichissement ($MnSiN_2$, AlN, VN) non pris en compte lors des calculs thermodynamiques.

II.6. Enrichissements en carbone+azote

L'analyse des essais d'enrichissement en azote détaillés ci-dessus a montré qu'il est possible de réaliser des enrichissements contrôlés en phase austénitique par régulation du Kn dans l'enceinte de traitement. Nous allons nous intéresser maintenant à l'enrichissement combiné en carbone et en azote des éprouvettes lamellaires. Si la plupart des études publiées dans la littérature optent pour un enrichissement simultané en carbone et azote en utilisant des atmosphères complexes [73, 74], pour nos essais, les enrichissements sont réalisés de manière successive. En effet, pour simplifier la maîtrise du procédé ainsi que la compréhension des mécanismes d'enrichissement, les essais sont séparés en deux étapes distinctes correspondant dans un premier temps à l'apport d'azote au sein des éprouvettes puis à celui du carbone. Cela revient à transposer successivement les paramètres déterminés pour l'enrichissement en azote (contrôle du Kn) puis ceux déterminés pour l'enrichissement en carbone des éprouvettes tubulaires.

Cette partie présente en détail un essai d'enrichissement de 6 éprouvettes lamellaires pour lequel nous avons visé des teneurs finales de $0,4\%_m\text{N}$ et $0,7\%_m\text{C}$ en solution solide austénitique. Le cycle d'injection des différents gaz pour ce traitement est présenté à la figure II.31 où le temps 0 correspond au début de la phase d'enrichissement en azote. L'évolution des pressions partielles d'ammoniac et de méthane mesurées en sortie de four par chromatographie ainsi que le paramètre Kn et la prise de masse des éprouvettes sont reportées aux figures II.32(a) et II.32(b).

II.6.1. Enrichissement en azote

Le déroulement de cette étape est analogue aux essais d'enrichissement en azote seul, le contrôle de cette phase s'appuie donc sur l'ensemble des observations discutées précédemment. L'établissement du Kn de $3.10^{-3}\text{atm}-0,5$ nécessaire pour l'enrichissement à $0,4\%_m\text{N}$ conduit à un flux d'enrichissement moyen en azote de $7,20.10^{-10}\text{g.s}^{-1}.\text{mm}^{-2}$, valeur cohérente vis à vis des observations précédentes (cf figure II.26). Le suivi de la pression partielle d'ammoniac résiduel en sortie de four présente une décroissance classique pour tendre vers un régime stationnaire de circulation des gaz 40 minutes après leur injection dans l'enceinte. Enfin, le calcul du Kn expérimental établi à partir des mesures de composition en ammoniac une fois le régime stationnaire atteint conduit une fois encore à une valeur supérieure à celle visée par la composition du mélange gazeux en entrée.

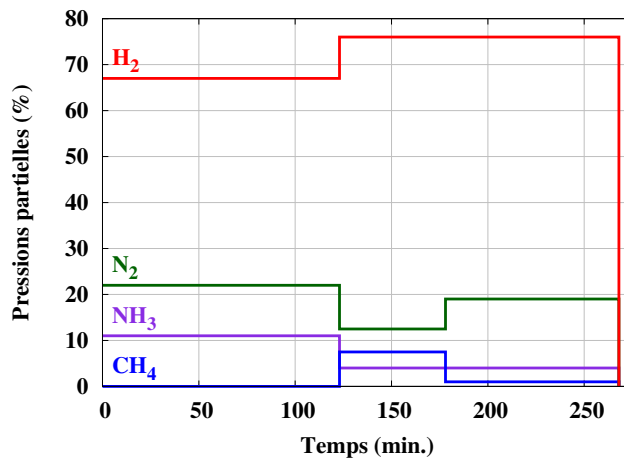


Fig. II.31: Cycle d'injection des gaz dans le réacteur pour l'essai d'enrichissement en carbone+azote.

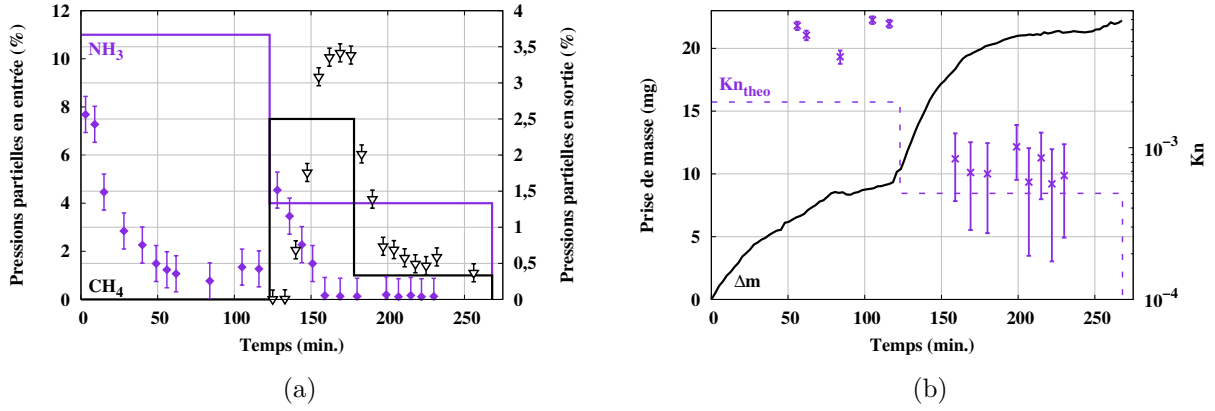


Fig. II.32: (a) Évolution des pressions partielles de NH_3 et CH_4 en entrée (traits pleins) et en sortie (points de mesures) de four lors du traitement d'enrichissement en C+N mesurées par chromatographie.

(b) Suivi continu de la prise de masse du lot d'éprouvettes et comparaison entre les Kn piloté en entrée de four (Kn_{theo}) et mesuré en sortie (points).

La prise de masse atteinte après 2h d'enrichissement de 9,4mg est inférieure à la prise de masse nécessaire pour l'insertion de 0,3%_m d'azote en solution solide ($\Delta m^{\text{theo}} = 11,2\text{mg}$) elle est néanmoins considérée suffisante compte tenu de la perte de masse due à la décarburation des échantillons. Selon les observations effectuées lors des essais d'enrichissement en azote seul, la teneur en carbone est estimée à 0,14%_m à l'issue de la phase d'enrichissement en azote (figure II.26). En tenant compte de la décarburation, la valeur de prise masse effective due à l'apport de l'azote est estimée à 10,4mg.

II.6.2. Enrichissement en carbone

La phase d'enrichissement en carbone démarre lors de l'injection d'une pression partielle de 7,5% de méthane dans le réacteur. Cependant, pour éviter une trop forte perte d'azote due aux réactions parasites pouvant s'établir en surface des échantillons, une pression partielle d'ammoniac est maintenue lors de cette phase. Les débits d'injection de NH_3 et de H_2 restent inchangés par rapport à la phase précédente mais l'injection du méthane conduit à la dilution de chacun de ces deux gaz. Le changement de composition de l'atmosphère provoque la perturbation du régime de circulation du mélange gazeux, ce qui explique les variations de composition en ammoniac du mélange en sortie de four mises en évidence à la figure II.32(a). De plus, le dihydrogène intervient également dans la régulation de l'enrichissement par le méthane, en effet, c'est également un produit de décomposition de l'hydrocarbure (cf équation II.3). Il devient donc difficile de statuer sur la valeur théorique du paramètre Kn étant donné les multiples équilibres se mettant en place lors de cette phase de traitement. Les mesures chromatographiques après établissement du régime stationnaire de circulation conduisent à calculer une valeur de Kn moyenne de $6,5 \cdot 10^{-4}$ à l'aide de la formule II.16, équivalente la valeur du Kn théorique de $5 \cdot 10^{-4}$ calculée en considérant que la totalité du dihydrogène présent est mobilisé pour la réaction d'apport de l'azote compte tenu de l'incertitude faite sur de si faibles quantités d'ammoniac.

Le signal thermogravimétrique présente un flux moyen d'enrichissement en carbone de $1,86 \cdot 10^{-9} \text{g.s}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$, logiquement inférieure à celui obtenu lors de l'enrichissement en carbone sous une pression partielle de 15% de méthane (montré à la figure II.15(a)). Cependant, le signal présente un écart à la linéarité lors de l'enrichissement laissant supposer un changement de régime limitant en présence d'azote. Lors de nos essais d'enrichissement

Éprouvette n°	CN1	CN2	CN3	CN4	CN5	CN6
Δm (mg)	+3,67	+3,55	+3,78	+3,84	+3,71	+3,84

Tab. II.5: Prises de masse des éprouvettes après le traitement d'enrichissement en carbone+azote.

en carbone seul, nous avons déterminé la réaction à la surface comme étape limitante du fait de la trop grande stabilité de la molécule de méthane rendant difficile la saturation en carbone de la surface des pièces. En présence d'ammoniac, la surface donne lieu à des processus thermochimiques plus nombreux, sa saturation est donc plus vite atteinte et la diffusion des espèces en phase solide devient l'étape limitante de la réaction de transfert. Le taux de dissociation de la molécule de méthane de 50% est identique à celui mesuré au sein d'atmosphère $\text{CH}_4\text{-H}_2$, ce qui prouve sa réactivité équivalente en présence ou non d'ammoniac.

La prise de masse nécessaire à l'insertion de $0,7\%_m\text{C}$ est de 20,3mg en ne considérant aucune décarburation des éprouvettes lors de l'enrichissement en azote. Le débit de méthane a été stoppé à une valeur supérieure de prise de masse ($\Delta m = +21,3\text{mg}$) de manière à tenir compte de la décarburation des échantillons lors de la diffusion de l'azote. Après avoir atteint la prise de masse souhaitée, une phase de diffusion de 90 minutes sous une atmosphère composée de 74% H_2 , 25% N_2 et 1% NH_3 est effectuée afin d'homogénéiser les concentrations en carbone et en azote dans le volume des éprouvettes. La stabilité du signal thermogravimétrique lors de cette étape indique qu'aucune variation chimique n'a lieu pendant la diffusion. Le refroidissement est effectué par trempe à l'huile en fin de cycle.

II.6.3. Résultats

Les bilans de masse de chacune des 6 éprouvettes traitées sont résumés dans le tableau II.5, la prise de masse moyenne est de $3,73 \pm 0,11\text{mg}$. Les variations de prises de masses entre les différentes éprouvettes sont plus conséquentes que lors de l'essai d'enrichissement en azote seul, l'homogénéité du traitement reste néanmoins satisfaisante.

Les mesures de profils de concentration en carbone et azote dans le plan à mi-hauteur de

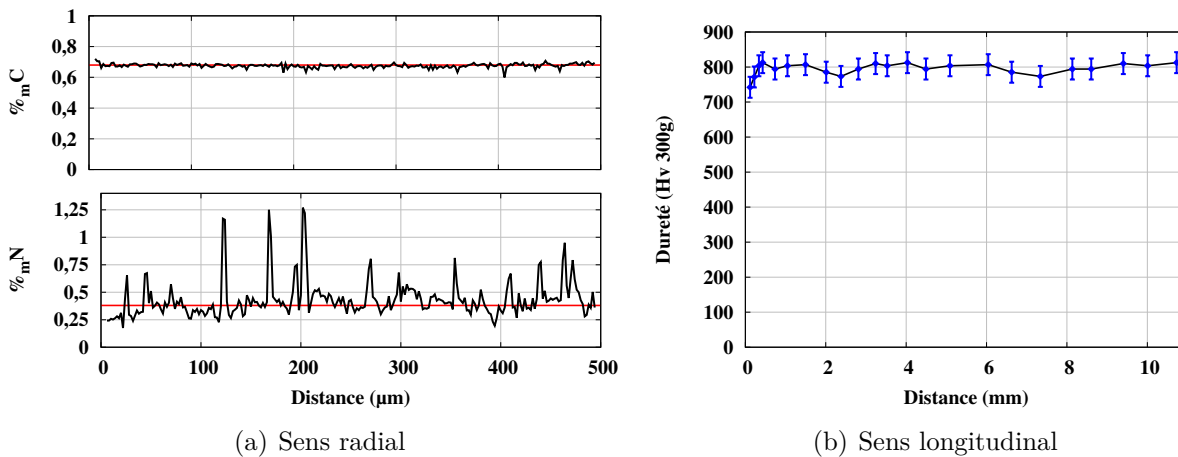


Fig. II.33: Détermination de l'homogénéité en carbone et en azote de l'éprouvette CN5 ($\Delta m = +3,71\text{mg}$) : (a) Profils de composition mesurés à la microsonde électronique dans le sens radial à mi-hauteur (les lignes rouges correspondent aux teneurs moyennes en solution solide) et (b) profil de dureté dans le sens longitudinal.

l'éprouvette CN2 ($\Delta m = +3,55 \text{ mg}$) sont montrés à la figure II.33(a). Le profil azote présente une teneur en solution solide de $0,38\%_m$ avec présence de nitrures répartis dans l'épaisseur de l'échantillon. Le profil carbone, quant à lui, est homogène avec une valeur moyenne de $0,68\%_m$. L'homogénéité de la composition chimique dans le sens longitudinal a également été vérifiée par la mesure du profil de dureté, présenté à la figure II.33(b). La valeur moyenne de dureté est en accord avec celle proposée par Simon et al. [33] pour une composition similaire.

II.7. Conclusion

L'étude du procédé d'enrichissement présentée dans ce chapitre a permis d'obtenir des éprouvettes de dilatométrie à teneurs contrôlées et homogènes en carbone et azote. Ces compositions sont représentatives de celles observées au sein des couches carbonitrurées des pignons de boîte de vitesse automobile.

Le calcul du diagramme de phase à 900°C de notre acier en fonction de la teneur en azote a mis en évidence la stabilité du nitrure de chrome CrN à partir d'une faible teneur en azote dans le système ($<0,1\%_m$). La présence de tels composés a été observée expérimentalement au sein des éprouvettes enrichies. Les quantifications par DRXHE ont montré que les fractions de CrN formées lors de l'enrichissement sont inférieures à celles calculées par Thermo-Calc[®], ces écarts sont associés à un temps de traitement insuffisant pour permettre la diffusion du chrome nécessaire pour atteindre l'équilibre.

La mesure des distributions de temps de séjour des molécules dans le four de la thermobalance de laboratoire a permis de rendre compte de l'influence du débit de circulation ainsi que de la présence d'une charge sur la circulation gazeuse dans l'enceinte de traitement. Un débit de circulation optimal des gaz dans l'enceinte a ainsi été déterminé ($500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) permettant de se rapprocher le plus possible du cas idéal d'un réacteur parfaitement agité.

L'enrichissement en carbone a été mis en place sur les éprouvettes tubulaires dans des conditions de laboratoire (four de la thermobalance). Pour la température de traitement de 900°C , la molécule de méthane n'est pas assez réactive pour permettre une saturation totale de la surface des éprouvettes, le processus d'enrichissement est donc limité par la réaction de décomposition du méthane à la surface des pièces. L'étude de l'influence de la pression partielle d'hydrocarbure sur l'enrichissement a conduit à la mise au point d'un protocole de traitement en four semi-industriel permettant d'enrichir des lots d'éprouvettes nécessaires aux caractérisations des cinétiques de transformation. De tels traitements ont été effectués au moyen de deux installations : la première à pression atmosphérique dans le four SOLO[®] de l'EEIGM et la seconde en basse pression dans le four présent chez PSA Peugeot-Citroën.

Le développement du procédé d'enrichissement en azote a été conduit selon plusieurs aspects. Tout d'abord, l'aspect thermodynamique de la réaction de dissociation de l'ammoniac a pu être conduit à l'aide de données numériques recensées dans la littérature. La composition du mélange gazeux en ammoniac et dihydrogène a ainsi pu être reliée à la teneur en azote dans la phase solide en équilibre avec l'atmosphère. La mesure du taux de dissociation de l'ammoniac dans le four par chromatographie a permis de rendre compte de la composition gazeuse réelle dans l'enceinte. La décomposition thermique de l'ammoniac a donc été prise en compte lors de la détermination des débits gazeux à l'entrée du réacteur. Les résultats obtenus lors des enrichissements en azote sont en bon accord avec les calculs thermodynamiques en ce qui concerne la teneur en azote insérée en solution solide austénitique. L'influence de la pression partielle d'ammoniac sur le flux d'enrichissement en azote ainsi que sur la décarburation globale des échantillons a également été mise en avant.

Des éprouvettes enrichies en carbone et en azote ont été obtenues en transposant les

paramètres d'enrichissement en azote et en carbone déterminés précédemment. Le ralentissement de l'enrichissement en carbone par rapport aux essais d'enrichissement en carbone seul est attribué à la présence d'azote en solution solide ainsi qu'à la composition plus complexe du mélange gazeux.

Le tableau II.6 récapitule les compositions en carbone et en azote de l'ensemble des échantillons à disposition pour la mesure des cinétiques de transformations.

Enrichissement	Équipement	% _m C (±0,07)	% _m N ^γ (±0,1)
Acier de base	-	0,246	≤0,018 [*]
Carbone	Four SOLO TM	0,57	≤0,018 [*]
	Four ECM TM	1,00	≤0,018 [*]
Azote	Thermobalance	0,12	0,27
	Thermobalance	0,07	0,34
	Thermobalance	0,15	0,30
	Thermobalance	0,09	0,38
	Thermobalance	0,13	0,39
	Thermobalance	0,09	0,43
Carbone+azote	Thermobalance	0,65	0,25
	Thermobalance	0,59	0,41
	Thermobalance	0,68	0,31

^{*} Teneur en azote de l'acier de base.

Tab. II.6: Synthèse des compositions chimiques en carbone et en azote (en %_m) des différents lots d'échantillons à disposition pour la mesure des cinétiques de transformation.

CHAPITRE III

Effets du carbone et de l'azote sur les transformations de phases : cinétiques, microstructures et duretés

La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude bibliographique centrée sur les effets de l'azote sur les transformations de phases de l'austénite et les microstructures résultantes. Comme cela sera démontré, très peu d'études existent sur les aciers faiblement alliés. Aussi, une étude expérimentale approfondie de la formation des microstructures a été entreprise pour l'acier considéré sur les éprouvettes enrichies de manière homogène en carbone, azote et carbone+azote pour comprendre et quantifier les effets du carbone et de l'azote.

La deuxième partie de ce chapitre porte donc sur la caractérisation et l'analyse des cinétiques de transformations de phases de l'austénite et des microstructures finales obtenues pour différentes compositions en carbone et en azote lors du refroidissement en conditions isothermes. Dans un premier temps, la caractérisation de l'austénite à la fin de l'étape d'austénitisation qui précède la ou les transformation(s) de phases sera présentée. Par la suite, les cinétiques de transformation en conditions isothermes et les microstructures associées seront détaillées. Les effets du carbone et de l'azote sur les cinétiques de transformation seront d'abord discutés de manière globale sur l'ensemble des domaines de transformation à l'aide des essais de suivi dilatométriques au DCR. Puis, le suivi *in-situ* de la transformation bainitique par DRXHE sera détaillé avec le dépouillement complet des diffractogrammes du point de vue des fractions de phases et des paramètres de maille. Les mesures cinétiques sont accompagnées de caractérisations microstructurales en microscopies optiques et par MEB et également par la mesure des micro-duretés pour l'ensemble des compositions considérées. Plus d'attention sera portée sur les microstructures en présence d'azote pour lesquelles des caractérisations en MET ont été menées. L'ensemble de ces analyses conduira à apporter des éléments quant au mécanisme possible de la transformation bainitique de notre acier notamment en présence d'azote.

Une caractérisation en conditions anisothermes (refroidissements continus) a également été réalisée mais de manière moins poussée car essentiellement destinée à la validation du modèle de calcul des cinétiques de transformations de phases comme cela sera détaillé dans le chapitre IV. Les résultats sont reportés dans l'annexe 5.

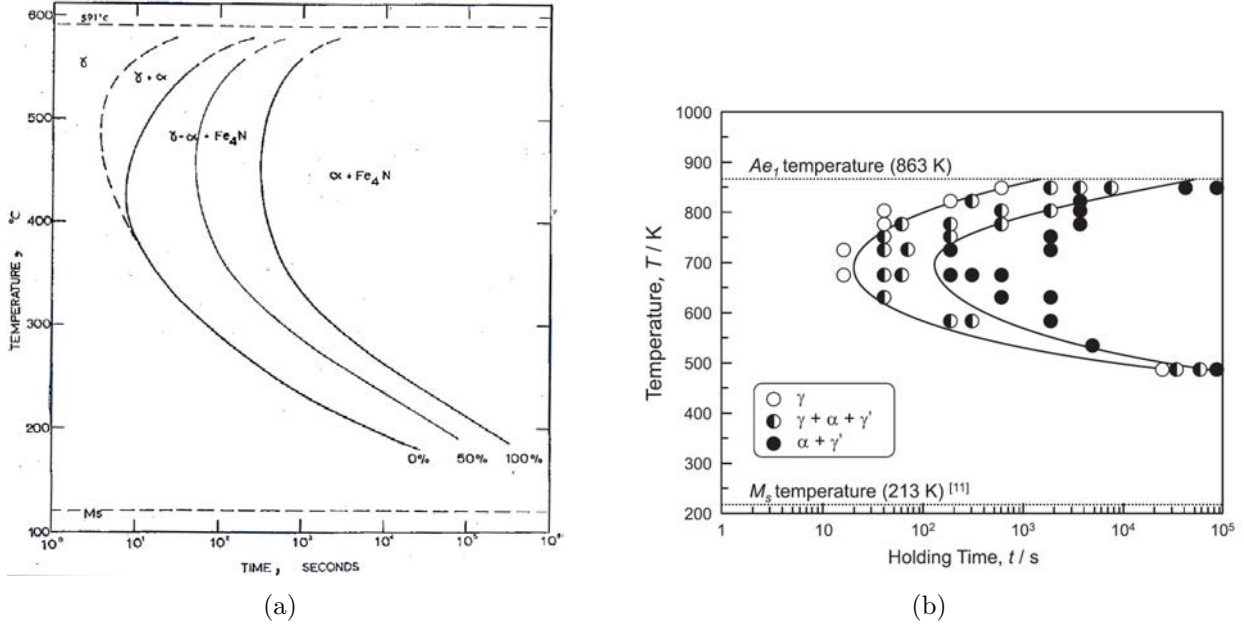


Fig. III.1: Diagrammes TTT dans le système Fe-N. (a) Alliage hypoeutectoïde à 1,9%_mN, austénitisation à 700°C pendant 2 min [78]. (b) Alliage hypereutectoïde à 2,6%_mN, austénitisation à 650°C pendant 16h¹ [79].

III.1. Aperçu bibliographique

L'étude bibliographique présentée ici est centrée sur la décomposition au cours du refroidissement d'une austénite enrichie en azote à la fois du point de vue des cinétiques et du point de vue des microstructures et mécanismes de transformations à caractère diffusif pour des températures supérieures à Ms. Pour la transformation martensitique en présence d'azote, il existe de nombreux travaux qui s'intéressent à la fois aux variations de température Ms en fonction de la teneur en carbone et en azote ainsi qu'aux mécanismes de transformation [75, 76, 77, 9] qui ne seront pas détaillés ici. Dans un premier temps, cette étude s'intéressera aux travaux sur le système binaire Fe-N qui sont les plus nombreux dans la littérature puis aux aciers multiconstitués où il avait déjà été souligné le peu de travaux publiés [1].

III.1.1. Système binaire Fe-N

Les diagrammes TTT tracés expérimentalement dans le système Fe-N (figure III.1) [78, 79] montrent l'existence d'une unique courbe en C décrivant les transformations de l'austénite contenant de l'azote sur l'ensemble du domaine de température compris entre A₁ et Ms. L'examen des microstructures obtenues à la suite des maintiens isothermes montre que l'austénite se décompose invariablement en ferrite et en nitrure $\gamma'_4\text{N}$. Il est cependant possible de distinguer des différences de microstructures suivant la température de transformation qui se décomposent en deux classes analogues à celles observées dans le système Fe-C : les transformations "haute température" et la transformation bainitique que nous allons détailler ci-après.

1. Le diagramme TTT tracé par Nakada & al. [79] est en pratique obtenu après retour à la température ambiante et réchauffage vers la température de maintien pour transformation. Étant donné que la température Ms est basse (estimée à -60°C). Les conditions d'austénitisation mentionnées à la figure III.1 correspondent aux conditions d'enrichissement en azote du Fe pur précédant la trempe.

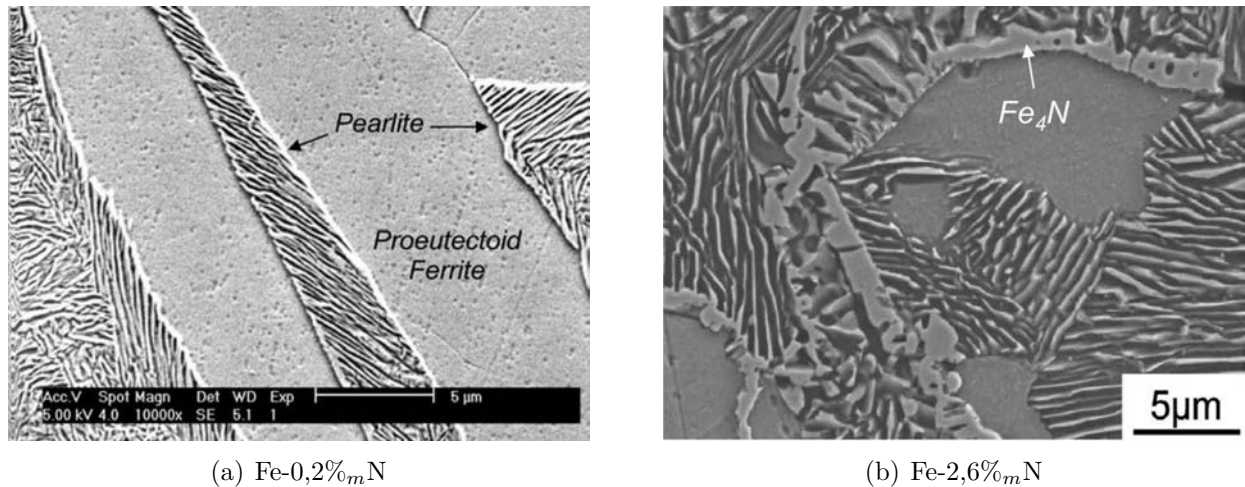


Fig. III.2: Microstructures formées dans le domaine de transformation "haute température" de systèmes Fe-N. (a) Alliage hypo-eutectoïde refroidi à $20^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ depuis 870°C [80]. (b) Alliage hyper-eutectoïde transformé lors d'un maintien isotherme à 570°C [79].

III.1.1.a. Transformations à "haute température"

Ces transformations sont caractérisées par les formations successives du constituant pro-eutectoïde (ferrite ou γ' -Fe₄N) germant aux joints de grains austénitiques et du constituant perlitique constitué de lamelles alternées de ferrite et de nitruure.

Pour les plus hautes températures de transformation, l'austénite à l'azote se transforme de manière similaire à son homologue du système Fe-C. Pour des alliages hypo-eutectoïdes, la transformation démarre par la formation de ferrite pro-eutectoïde suivie par la formation d'une structure lamellaire constituée d'une alternance de bandes de ferrite et de γ' -Fe₄N semblable à la perlite (figure III.2(a)). Dans les alliages hyper-eutectoïdes, la formation de perlite est précédée par la formation du nitruure γ' -Fe₄N germant aux joints de grain austénitiques comme le montre la micrographie en figure III.2(b). Pour éviter les confusions, certains auteurs choisissent de dénommer le constituant lamellaire "braunite" [79]. Xiong et al. [80] ont par ailleurs déterminé une relation d'orientation de type Kurdjumov-Sachs [81] entre les lamelles de ferrite et de nitruure.

Les travaux de Liu et al. [82] mettent quant à eux en avant la germination autocatalytique des grains de ferrite sur l'interface de transformation ferrite austénite dans un alliage à très faible teneur en azote (0,0013%_m) dans les premiers instant de transformation lors d'un refroidissement continu à $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ depuis 950°C . Ce phénomène serait causé par la présence d'une énergie de déformation au niveau de l'interface due aux différences de paramètres de maille des deux phases. Cependant, ce type de phénomène semble se restreindre aux très faibles teneurs en azote car il n'est pas rencontré lors de transformations dans des conditions similaires pour un alliage également ferritique à plus haute teneur en N (0,055%_m) [83].

III.1.1.b. Transformations bainitiques

Il est délicat de déterminer la température séparant les deux domaines de transformation. La transition est peu marquée, tant en termes de cinétiques que de morphologies. Il est par exemple intéressant de citer l'approche de Bell et Farnell [78] différenciant les deux mécanismes par des études du paramètre de maille de l'austénite par diffraction des rayons X. En effet, l'observation d'une augmentation du paramètre de maille lors de maintiens isothermes d'un alliage à 1,8%_mN en dessous d'une température critique (assimilable

à Bs) est traduite par des phénomènes de redistribution de l'azote et donc par la précipitation préalable de ferrite sursaturée. Pour des températures supérieures, le paramètre de maille de l'austénite reste constant durant la transformation, signe d'une composante diffusive marquée de la transformation. D'autre part, Xiong et al. [80] montrent que, lors du refroidissement continu à $0,16^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ d'un système binaire à $0,2\%_m\text{N}$, la transition entre microstructures lamellaire et aciculaire est causée par la germination de ferrite aciculaire au sein de grains massifs de nitrures $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ issus de la coalescence de lamelles de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ formées à haute température. Le refroidissement augmente la force motrice de germination de la ferrite dans la phase Fe_4N . À haute température, la croissance des aiguilles de ferrite est entravée par les unités adjacentes de ferrite.

Un premier mécanisme de transformation bainitique dans le système Fe-N a été proposé par Foct et al. en 1988 [84]. À 210°C pour un alliage hyper-eutectoïde à $2,6\%_m\text{N}$, elle se déroule en deux étapes :

- Pour cet alliage hyper-eutectoïde, des nitrures $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ germent d'abord aux joints de grains et appauvrissent l'austénite voisine en azote. Du fait de sa structure cristallographique très proche de l'austénite, la formation du nitrure peut s'effectuer de manière cohérente. La précipitation cohérente du nitrure dans l'austénite sera plus tard confirmée expérimentalement en microscopie électronique en transmission par Jiang et al. [85]. Les auteurs ne remarquent cependant aucune variation du paramètre de maille de l'austénite lors de cette première étape, phénomène interprété par la faible fraction de nitrure formée.

- La seconde étape démarre lorsque la teneur en azote de l'austénite à proximité des nitrures est suffisamment faible pour la déstabiliser. La formation de martensite par cisaillement de l'austénite est alors envisagée. La structure se stabilise par des phénomènes d'auto-revenu traduits par la précipitation de nitrures $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ au sein des lattes. Le caractère purement displacif de cette seconde étape est appuyé par des observations en microscopie électronique en transmission.

Ce mécanisme, qui reprend les fondamentaux de la théorie displacive de la transformation bainitique dans les aciers au carbone, est alors rapidement critiqué et controversé par les défenseurs de la théorie diffusive [86] qui soulignent la formation de fractions de ferrite et de nitrure en accord avec l'équilibre dans les résultats publiés par Foct et al. [84]. Cette observation constitue un argument solide à l'interprétation d'une transformation purement diffusive de l'austénite, appuyée aussi par la non-détection de la variation du paramètre de maille de la phase austénitique en cours de transformation. De plus, l'analogie avec le système Fe-C est également remise en question par l'analyse des microstructures montrant des unités de ferrite bainitique sursaturées. En effet, Aaronson et al. [86] mettent en avant que les lattes de ferrite bainitique ne peuvent avoir été formées par cisaillement au regard de la structure de dislocations qu'elles présentent. Ces interprétations sont appuyées par Malinov et al. [87] qui confirment l'absence de variation du paramètre de maille austénitique lors de transformations isothermes à des températures comprises entre 140 et 170°C d'un alliage à $2,6\%_m\text{N}$. Les mêmes auteurs démontrent également la formation de fractions de ferrite et de nitrure γ' en parfait accord avec le diagramme d'équilibre Fe-N pour l'ensemble des températures testées.

D'un point de vue cinétique, les effets de la teneur en azote sur la cinétique globale de transformation bainitique à 310°C ont été étudiés par Bell et Farnell [78]. Les résultats sont présentés à la figure III.3. L'augmentation de la teneur en azote jusqu'à $1,9\%_m$ conduit à un ralentissement de la cinétique en accord avec la stabilisation thermodynamique de

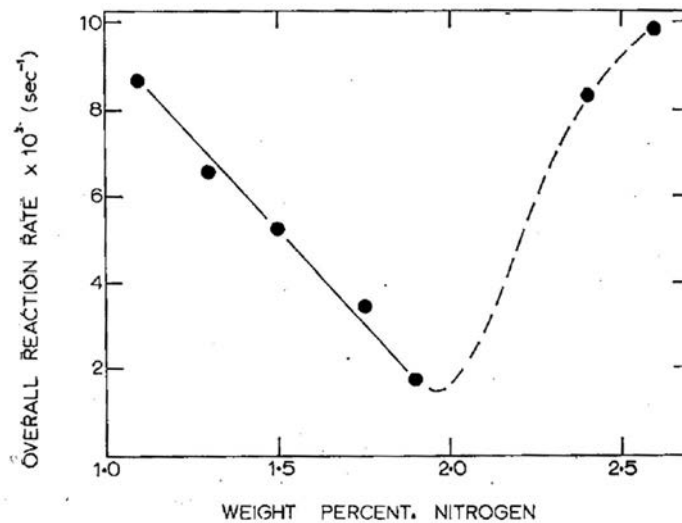


Fig. III.3: Influence de la teneur en azote sur la vitesse de transformation globale lors de transformations bainitiques isothermes à 310°C dans le système Fe-N [78].

l'austénite par l'azote. Pour des teneurs supérieures (jusqu'à 2,6% $_m$ N), la cinétique est au contraire accélérée. Les auteurs interprètent cette accélération par davantage de directions de croissance possibles dans le volume des grains pour la ferrite de Widmanstätten. Des éléments d'interprétation de l'accélération des cinétiques peuvent être apportés par des travaux de caractérisations plus fines des microstructures [79, 88, 89, 90] qui mettent en avant l'établissement de mécanismes de transformations différents sur les joints de grains austénitiques et dans le volume des grains comme le montrent les micrographies présentées à la figure III.4 :

- Aux joints de grains, une microstructure périodique lamellaire se formant avec une période d'incubation quasi nulle est observée (figure III.4(a)). La formation de cette structure serait selon les auteurs à l'origine de l'accélération des cinétiques pour les plus fortes teneurs en azote observées par Bell et Farnell [78] (figure III.3). Des divergences subsistent cependant quant au mécanisme de formation de cette structure. En effet, Jiao et al. [88, 89] considèrent que le nitrure se forme en premier lieu, appauvrissant l'austénite environnante en azote et favorisant donc la formation de ferrite entre les différents nitrures formés. Au contraire, les caractérisations par DRX *in-situ* de Jiang et al. [90] montrent que la ferrite reste la phase apparaissant en premier malgré le caractère légèrement hyper-eutectoïde des alliages étudiés (2,71% $_m$ N). Ces conclusions sont confortées par des caractérisations en EBSD (Electron BackScattered Diffraction) d'austénites à 2,6% $_m$ N transformées entre 200 et 400°C par Nakada et al. [79].
- Dans le volume des grains, une microstructure moins bien définie se forme à partir d'une germination sur les joints de macles (figure III.4(b)). Cette structure est généralement assimilée à une structure globulaire formant un réseau le long des joints de macles. Étant donné que l'énergie des joints de macles est plus faible que celle des joints de grains, la germination est plus lente, et c'est le mécanisme limitant vis-à-vis de la cinétique globale de transformation. Cependant, ce mécanisme reste très peu compris à ce jour.

Il paraît important de mentionner que ces mécanismes de transformation différents suivant les sites de germination ont également été observés au sein d'une couche nitrurée dans

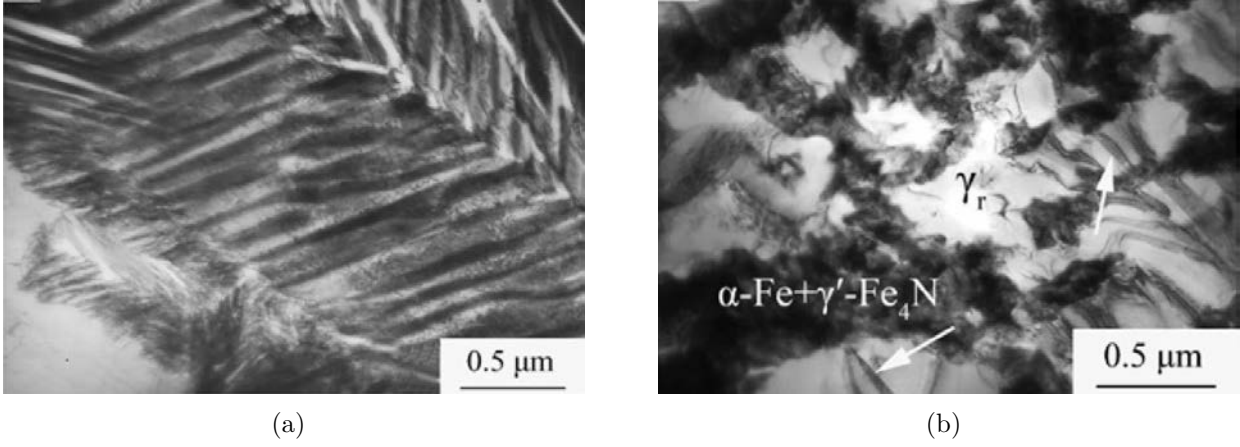


Fig. III.4: Morphologies des structures bainitiques formées aux joints de grains austénitiques (a) et dans le volume des grains (b) lors d'un maintien isotherme à 225°C d'un alliage Fe-N à 2,7%_mN [88].

du Fe pur et après transformation isotherme à 225°C par Jiang et al. [85]. Par ailleurs, Hu et al. [91] montrent également que, dans des conditions de refroidissement similaires, le temps d'incubation pour la transformation de l'austénite dans une couche nitrurée est d'autant plus court que la teneur en azote est grande, traduisant des transformations plus rapides dans les zones les plus riches.

III.1.2. Alliages multiconstitués

La seule étude à notre connaissance sur un acier multiconstitué et carbonitruré est celle de Lorenzo [92, 93, 33] qui porte sur l'acier 30CrMo4. Après avoir confirmé l'effet attendu d'un enrichissement en carbone (ralentissement des cinétiques de transformation), les résultats montrent une accélération de la décomposition de l'austénite lorsque sa teneur en azote augmente. La figure III.5 illustre ces résultats par des diagrammes TRC (Transformation en Refroidissement Continu) de l'acier 30CrMo4 enrichi à 0,70%_mC uniquement et enrichi à 0,70%_mC et 0,35%_mN. Une nette accélération des cinétiques de transformation perlitique et bainitique est observée. Par contre, la température Ms diminue en présence d'azote. Ce phénomène conduit alors à des défauts de trempabilité dans les couches carbonitrurées conduisant à la diminution des propriétés mécaniques des pièces. D'après des observations en microscopie électronique des éprouvettes enrichies et transformées, les auteurs interprètent cette accélération par la précipitation en phase austénitique pendant l'enrichissement. Des dosages par microsonde électronique sur des éprouvettes présentant des gradients de composition en carbone et en azote mettent en évidence des zones de fortes concentration en chrome et silicium au sein de la couche enrichie, non observées sur des éprouvettes uniquement cémentées. Les précipités seraient des nitrures ou des carbonitrures très stables et riches en éléments ayant une forte affinité avec l'azote (principalement Cr et Si). Ces précipités conduiraient à appauvrir l'austénite et à diminuer sa trempabilité.

En s'appuyant sur les travaux décrits précédemment, Lesage [77] identifie les précipités dans l'austénite à de la cémentite alliée au Cr, sans discuter du rôle du silicium. L'auteur montre également qu'il existe une teneur en azote à partir de laquelle un ralentissement de la transformation de l'austénite est observé. Ces travaux permettent d'établir d'une formule empirique pour Ms en présence de carbone et d'azote :

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 610 - 474\%_m C^{\gamma} - 330\%_m N^T \quad (\text{III.1})$$

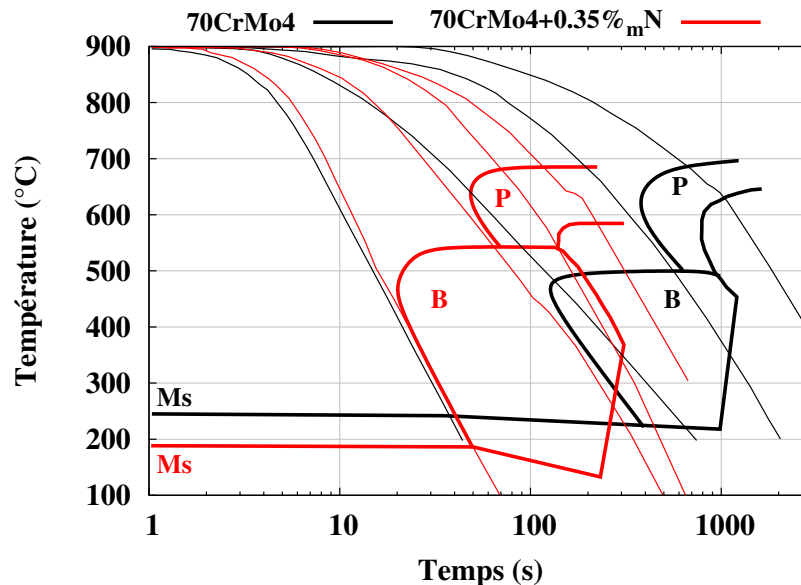


Fig. III.5: Diagrammes TRC de l'acier 70CrMo4 enrichi en carbone (0,70%_mC) et enrichi en carbone+azote (0,70%_mC et 0,344%_mN) obtenus après austénitisation à 900°C pendant 30 minutes [92].

Où %_mC^γ représente la teneur en carbone en solution solide dans l'austénite et %_mN^T la teneur en azote totale.

Le ralentissement des cinétiques en présence d'azote a également été observé par Wang et al. [94] par des études en refroidissement continu d'un acier à 0,78%_mC-5,6%_mCr-2,1%_mW-3,4%_mMo-2,2%_mV. Les auteurs montrent que l'ajout de 0,077%_mN conduit à une diminution notable de la température Ms (environ 125°C) et à la diminution de la vitesse de refroidissement critique d'apparition de la bainite. Au regard de la très faible teneur en azote, il est possible de supposer que l'azote reste en solution dans l'austénite et ne provoque pas de phénomènes de précipitation responsables de la chute de trempabilité selon Lorenzo [92]. Il est cependant intéressant de remarquer que, du fait des fortes teneurs en éléments substitutionnels, il préexiste dans l'austénite des carbures stables de type MC, M₂C et M₆C et que l'ajout d'azote conduit à une diminution de la teneur en Cr de ces carbures sans pour autant provoquer la précipitation de nitrures de Cr. Cette augmentation de la teneur en Cr en solution solide montre, selon les auteurs, un effet de premier ordre sur l'augmentation de la trempabilité observée en présence d'azote.

Enfin, par des essais dilatométriques en refroidissement continu à 40°C.s⁻¹ depuis le domaine austénitique d'un alliage Fe-0,48%_mSi contenant différentes teneurs en azote (jusqu'à 0,074%_m), Kop & al. [95] montrent également le ralentissement de la transformation austénite→ferrite avec l'augmentation de la teneur en azote malgré la présence dans l'austénite de nitrures de silicium Si₃N₄.

III.1.3. Bilan

Cette revue bibliographique montre qu'il y a peu d'études relatives aux effets de l'azote sur les cinétiques de décomposition de l'austénite. Les travaux existants portent essentiellement sur les systèmes binaires Fe-N ou ternaires Fe-X-N (ou X représente un élément substitutionnel) pour lesquels les teneurs en azote sont de l'ordre de 10 fois supérieures à celles qui seront considérées dans ce travail. Les quelques études sur les aciers multiconstitués à l'azote montrent que les cinétiques de décomposition de l'austénite au refroidissement

peuvent dépendre de manière complexe des phénomènes de précipitation au cours du traitement d'enrichissement en azote.

III.2. États austénitiques

Les conditions d'austénitisation déterminent les évolutions microstructurales au refroidissement. Comme l'ont montré de nombreuses études [96, 97], l'état métallurgique en fin de chauffage, principalement caractérisé par l'austénitisation complète ou non, la composition chimique de l'austénite (y compris son homogénéité ou hétérogénéité) et sa taille de grain, déterminent la nature ainsi que la cinétique de formation des produits de sa décomposition. Nous présenterons dans un premier temps le choix des conditions d'austénitisation, puis la caractérisation des états austénitiques avant transformation pour l'acier de base et les aciers enrichis. Les résultats expérimentaux seront comparés à des calculs d'équilibre.

III.2.1. Choix des conditions d'austénitisation

Tous les échantillons ont été chauffés à une vitesse de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ proche de celles utilisées par PSA pour le traitement de pignons en conditions industrielles. La température et la durée d'austénitisation ont été choisies pour conduire à une taille de grain similaire à celle observée dans les couches carbonitrurées des pignons (de l'ordre de $12,5 \mu\text{m}$ - indice ASTM 9,75 [98]) afin que les cinétiques de transformation au refroidissement soient représentatives du cas industriel. De plus, il est important que l'austénite présente des compositions homogènes en éléments interstitiels.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la microstructure initiale de l'acier de base se présente sous forme de bandes alternées de ferrite et de perlite (cf figure I.3(a)). Il en résulte que la teneur en carbone dans les premiers instants d'austénitisation ne sera pas homogène. C'est ce que révèle le profil de dureté, obtenu à l'issue d'un traitement d'austénitisation à 900°C (sans maintien) suivi d'une trempe (figure III.6(b)), qui montre des hétérogénéités de dureté de la martensite liées aux hétérogénéités de teneur en carbone. La durée d'austénitisation de l'acier de base doit donc être suffisamment longue pour permettre l'homogénéisation de la teneur en carbone. De plus, il est important de limiter la dissolution

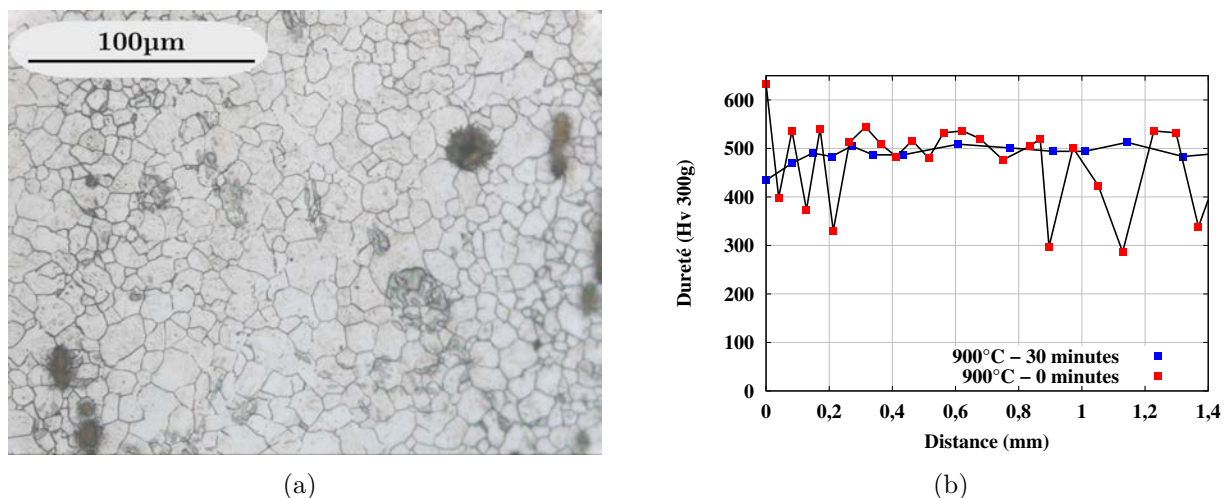


Fig. III.6: Acier de base austénitisé à 900°C pendant 30 minutes puis trempé. (a) Micrographie optique après attaque Béchet-Beaujard. (b) Filiations de dureté perpendiculairement aux bandes de ségrégation et comparaison avec une filiation obtenue sur un échantillon austénitisé à 900°C sans maintien dans le domaine austénitique puis trempé.

Ech.	Valeurs expérimentales					Valeurs d'équilibre	
	a_γ ($\pm 0,002\text{\AA}$)	$\%_m\text{C}$ ($\pm 0,04\%$)	$\%_m\text{N}^T$ (eq. II.17)	$\%_m\text{N}^\gamma$ ($\pm 0,07\%$)	f_{CrN} ($\pm 0,15\%$)	$\%_m\text{N}^\gamma$ base de données	f_{CrN} ($\%_m$) <i>TCFe7</i>
B	3,660	0,246	0	0	0	-	-
C	3,673	0,57	0	0	0	-	-
N	3,665	0,13	0,36	0,26	0,30	0,15	1,00
CN	3,687	0,65	0,51	0,25	0,60	0,26	1,30

Tab. III.1: Composition et paramètre de maille de l'austénite (a_γ) obtenues par DRXHE pour les quatre échantillons considérés. Comparaisons avec des calculs à l'équilibre thermodynamique pour les échantillons enrichis en azote et carbone+azote.

des AlN afin d'éviter la présence de grains austénitiques de tailles hétérogènes. Pour cela, la température d'austénitisation ne doit pas dépasser outre mesure la température de début de dissolution des AlN à l'équilibre calculée à 763°C (la température de dissolution totale des précipités est quant à elle calculée à 1090°C) avec le logiciel ThermoCalc[®] (base de données *TCFe7*).

Les conditions finalement retenues consistent en un traitement d'austénitisation à 900°C pendant 30 minutes. Comme le montre la micrographie III.6(a) obtenue après trempe martensitique, on obtient ainsi une taille de grain austénitique homogène avec un diamètre moyen de 11,8 μm (indice ASTM 9,5) proche de celui des pièces industrielles. L'homogénéité de la teneur en carbone a été vérifiée par mesures de dureté de la martensite (figure III.6(b)).

Les éprouvettes enrichies en carbone et/ou azote présentent des structures de trempe (martensitique ou bainito-martensitique, cf figures II.27(a)) dont les teneurs en interstitiels ont déjà été homogénéisées en phase austénitique lors du traitement thermochimique d'enrichissement. De plus, Ikawa et al. [99] ont montré que le temps de maintien dans le domaine austénitique n'a une influence significative sur la taille de grain que lors des premiers instant d'austénitisation. C'est pourquoi il a été choisi une durée d'austénitisation de 5 minutes lors des essais sur les éprouvettes enrichies. Les tailles de grain de l'austénite ne sont pas modifiées par ce traitement.

III.2.2. Composition et paramètre de maille de l'austénite

Les évolutions microstructurales au chauffage et pendant le maintien à 900°C ont été caractérisées par dilatométrie et par DRXHE. Seuls les résultats obtenus en fin d'austénitisation à 900°C (réalisée, pour les échantillons enrichis, à la suite du traitement d'enrichissement puis trempe) sont présentés ici. Les évolutions des taux de phases au cours du chauffage sont présentées dans l'annexe 3.

Les échantillons d'acier de base et enrichis en carbone présentent un état 100% austénitique et le carbone est en solution solide. En revanche, les échantillons enrichis en azote et carbone+azote contiennent les nitrures de chrome issus du traitement thermochimique d'enrichissement (cf section II.5.4). Le tableau III.1 récapitule les compositions chimiques obtenues pour les 4 échantillons étudiés lors des campagnes d'essais de DRXHE. Les échantillons analysés ici ne représentent cependant pas la totalité des compositions testées et discutées dans la suite du chapitre. L'ensemble des compositions utilisées pour cette étude

	$T_{Réf.}$ (K)	$a_\gamma(T_{Réf.})$ (Å)	β_γ ($\cdot 10^{-6} K^{-1}$)	Référence
Dyson&Holmes	293	$3,580+0,033\%_m C^\gamma+0,022\%_m N^\gamma$	-	[101]
Cheng et al.	293	$3,573+7,5 \cdot 10^{-3}\%_{at} C^\gamma+8 \cdot 10^{-3}\%_{at} N^\gamma$	-	[102]
Caballero et al.	300	$3,575+0,033\%_m C^\gamma+0,022\%_m N^\gamma$	20,65	[103]
Onink et al.	1000	$3,6307+7,8 \cdot 10^{-3}\%_{at} (C+N)^\gamma$	$24,92-0,51\%_{at} (C+N)^\gamma$	[104]

Tab. III.2: Données bibliographiques sur l'évolution du paramètre de maille de l'austénite pour la composition nominale de l'acier de base en substitutionnels en fonction de la concentration en interstitiels et de la température.

ont été résumées au tableau II.6¹. Les résultats expérimentaux sont comparés à des calculs d'équilibre thermodynamique. Pour les échantillons N et CN, la teneur en azote en solution solide et la fraction massique de CrN mesurées sont respectivement plus élevée et plus basse que les valeurs obtenues par calculs thermodynamiques, montrant que la durée des traitements d'enrichissement ne permet pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique prédit avec la base de données (*TCFe7*) comme cela a déjà été montré au chapitre III. Il peut en résulter des hétérogénéités locales de concentration en chrome, pouvant influencer la décomposition de l'austénite lors du refroidissement, comme détaillé à la section III.3.4. Tous les aciers contiennent par ailleurs des précipités de type MnS et AlN, en quantité trop faible pour être détectés par DRXHE. Ces précipités ont été observés par microscopie électronique à différentes étapes des cycles thermiques. Ils ont également été pris en compte lors des calculs thermodynamiques bien qu'ils modifient peu les résultats.

Le dépouillement des essais de DRXHE a également permis de déterminer le paramètre de maille de l'austénite (a_γ) pour chacun des quatre échantillons en fin de maintien austénitique (tableau III.1). Les mesures ayant toutes été effectuées à la même température de 900°C, les différences de paramètres de maille entre les différents aciers proviennent des différences de composition chimique de l'austénite. Étant donnée la température élevée, nous pouvons en effet supposer que les contraintes sont relaxées et que leur influence sur le paramètre de maille est négligeable. On observe comme attendu une augmentation du paramètre a_γ avec la teneur en éléments interstitiels en solution solide dans l'austénite. Différentes formules empiriques de la littérature permettant de relier le paramètre de maille de l'austénite et sa teneur en interstitiels ont été comparées par Scott et Drillet [100]. L'évolution du paramètre de maille en fonction de la température est calculée selon l'équation :

$$a_\gamma(T) = a_\gamma(T_{Réf.}) \cdot [1 + \beta_\gamma(T - T_{Réf.})] \quad (III.2)$$

Avec $a_\gamma(T)$: paramètre de maille de l'austénite à une température T quelconque
 $a_\gamma(T_{Réf.})$: paramètre de maille de l'austénite à une température de référence (variable suivant les auteurs)
 β_γ : coefficient de dilatation thermique de l'austénite

Les auteurs établissent ensuite des relations empiriques reliant les paramètres $a_\gamma(T_{ref})$ et β_γ à la teneur en interstitiels. Différentes expressions sont présentées dans le tableau III.2. Pour les formules ne spécifiant pas de valeur pour le coefficient de dilatation thermique β_γ , nous avons utilisé la relation établie par Onink et al. [104]. Ces expressions ont été appliquées pour recalculer le paramètre de maille de l'austénite des quatre échantillons

1. Pour faciliter la lecture, les dénominations C, N et CN seront parfois utilisées pour faire référence à des échantillons respectivement enrichis en carbone, en azote et en carbone+azote qui ne présenteront pas nécessairement les compositions décrites dans le tableau III.1.

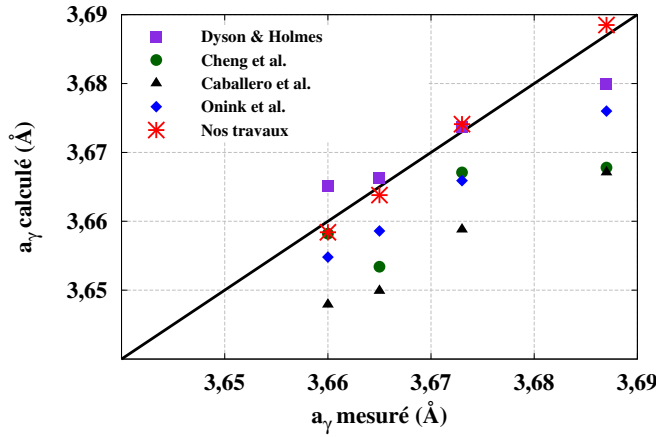
analysés. Les résultats obtenus (cf figure III.7) montrent qu'aucune des quatre relations empiriques considérées ne permet de retrouver nos paramètres de maille expérimentaux. Nous avons donc choisi d'établir nos propres formules permettant d'estimer les paramètres $a_\gamma(T_{Réf.})$ et β_γ en fonction de la composition en carbone et en azote de l'austénite :

$$a_\gamma(T_{Réf.} = 1000K) = 3,63067 + 0,049.\%_m(C+N)^\gamma \quad (III.3)$$

$$\beta_\gamma(K^{-1}) = 24,92.10^{-6} - 2,51.10^{-6}.\%_m(C+N)^\gamma \quad (III.4)$$

La figure III.7 montre un accord satisfaisant entre le calcul et les mesures. Par la suite, cette expression permettra d'estimer la composition de l'austénite en cours de décomposition lors de maintiens isothermes dans le domaine de transformation bainitique (section III.4.2.b).

Ce calcul a été testé sur les états en fin d'austénitisation à 900°C. Comme le montre le tableau III.3, les concentrations en carbone+azote calculées sont satisfaisantes, l'erreur restant inférieure à $\pm 0,05\%_m$, du moins pour une température de 900°C.



Ech.	$\%_m(C+N)^\gamma$	$\%_m(C+N)^\gamma$
	mes. ($\pm 0,07\%_m$)	calc.
B	0,246	0,28
C	0,57	0,55
N	0,39	0,39
CN	0,90	0,85

Fig. III.7: Paramètres de maille de l'austénite calculés à 900°C selon les lois de la littérature (tableau III.2) et les équations III.3 et III.4. Comparaison aux données expérimentales.

Tab. III.3: Comparaisons des teneurs en interstitiels de l'austénite estimés à partir du paramètre de maille obtenu par DRXHE et comparaisons aux valeurs mesurées à la microsonde électronique.

III.3. Cinétiques globales de transformations en conditions isothermes

L'objectif de cette partie est d'une part d'analyser les effets du carbone et de l'azote en solution solide sur les cinétiques de transformations de phases en conditions isothermes et sur les microstructures finales et d'autre part d'obtenir les données nécessaires à la construction du modèle cinétique. Les caractérisations des cinétiques isothermes obtenues par dilatométrie sur l'ensemble des domaines de transformations de l'acier de base et des aciers enrichis sont d'abord détaillées. Une caractérisation plus poussée de la transformation bainitique sera ensuite présentée en s'appuyant sur les résultats de DRXHE *in situ* obtenus lors des deux campagnes d'essais au synchrotron.

III.3.1. Cycles thermiques

Les cinétiques de transformations isothermes ont été caractérisées sur l'ensemble du domaine de température compris entre Ac_3 et Ms . Le cycle thermique imposé aux échantillons

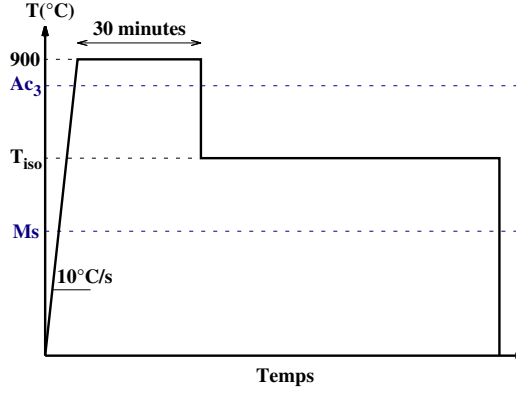


Fig. III.8: Représentation schématique du cycle thermique imposé aux éprouvettes pour la caractérisation des cinétiques de transformations isothermes.

est schématisé sur la figure III.8. Après une austénitisation à 900°C , un refroidissement rapide à une vitesse moyenne de $50^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ est appliqué à l'échantillon jusqu'à la température de maintien souhaitée, puis après le maintien, un refroidissement rapide est effectué jusqu'à température ambiante. Ces essais permettent aussi de mesurer les températures Ac_1 et Ac_3 au cours du chauffage comme indiqué dans l'annexe 3.

L'obtention de la cinétique de transformation se fait de manière classique en supposant que la variation de longueur de l'échantillon est proportionnelle au taux d'austénite transformée [105, 106]. La figure III.9 montre un exemple de dépouillement pour un essai conduisant la formation successive de ferrite et de perlite. L'origine des temps pour la caractérisation des cinétiques isothermes correspond au temps de début du refroidissement depuis le domaine austénitique (croix rouge sur la figure III.9(a)). Pour chacun des deux constituants (ferrite et perlite), il est possible de déterminer les temps caractéristiques de transformations ($t_{X\%}^i$) qui sont ensuite reportés sur des diagrammes TTT. Le temps d'incubation correspond au temps nécessaire pour former 1% de ferrite ($t_{1\%}^F$).

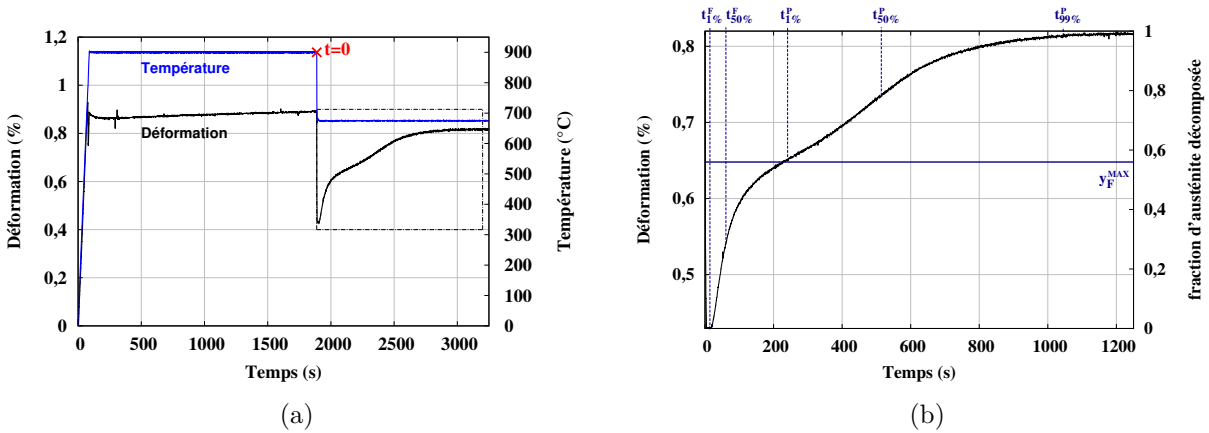


Fig. III.9: Exemple de caractérisation de la cinétique de transformation isotherme à 675°C sur l'acier de base. (a) Déformation et température mesurées en fonction du temps durant l'ensemble du traitement thermique. (b) Zoom sur le maintien isotherme : méthode de dépouillement du signal thermodilatométrique. Les notations F et P correspondent aux constituants ferritique et perlitique.

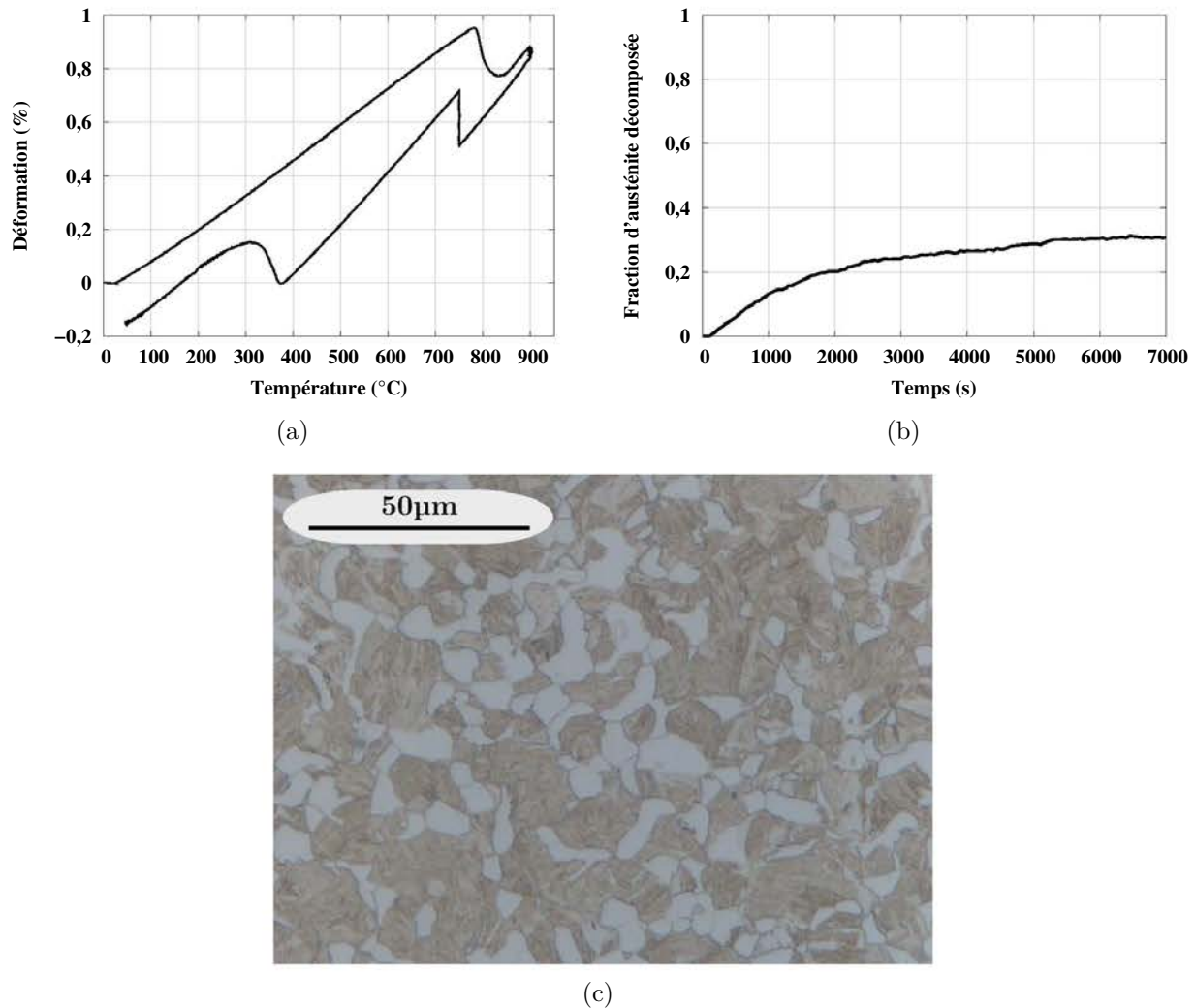


Fig. III.10: Caractérisation de la décomposition de l'austénite à 750°C pour l'acier de base.

(a) Signal thermodilatométrique.

(b) Cinétique de transformation de l'austénite en fonction du temps de maintien à 750°C.

(c) Microstructure après retour à l'ambiante (attaque Nital 4%).

III.3.2. Acier de base

III.3.2.a. Domaine ferritique et ferrito-perlitique ($Bs < T_{iso} < Ac_3$)

Le seul essai isotherme dans le domaine intercritique ($Ac_1 < T < Ac_3$) a été réalisé pour l'acier de base à 750°C pendant 7000 s (durée à l'issue de laquelle le signal dilatométrique est stabilisé). La figure III.10(a) montre la courbe dilatométrique de l'essai qui met bien en évidence la transformation austénitique au chauffage, la transformation ferritique isotherme à 750°C et la transformation martensitique durant le refroidissement jusqu'à la température ambiante. La cinétique isotherme est représentée sur la figure III.10(b). La microstructure à l'issue de la trempe (figure III.10(c)) contient de la ferrite pro-eutectoïde et de la martensite formée pendant la trempe. Le taux de ferrite (déterminé par analyse d'image) est de 31%, légèrement supérieur à celui prédit à l'équilibre thermodynamique (logiciel ThermoCalc[®] - base de données *TCFe7*) de 26%. Pendant la trempe, la transformation martensitique démarre à 370°C, en-dessous de la température M_s de l'acier de base (385°C), du fait de

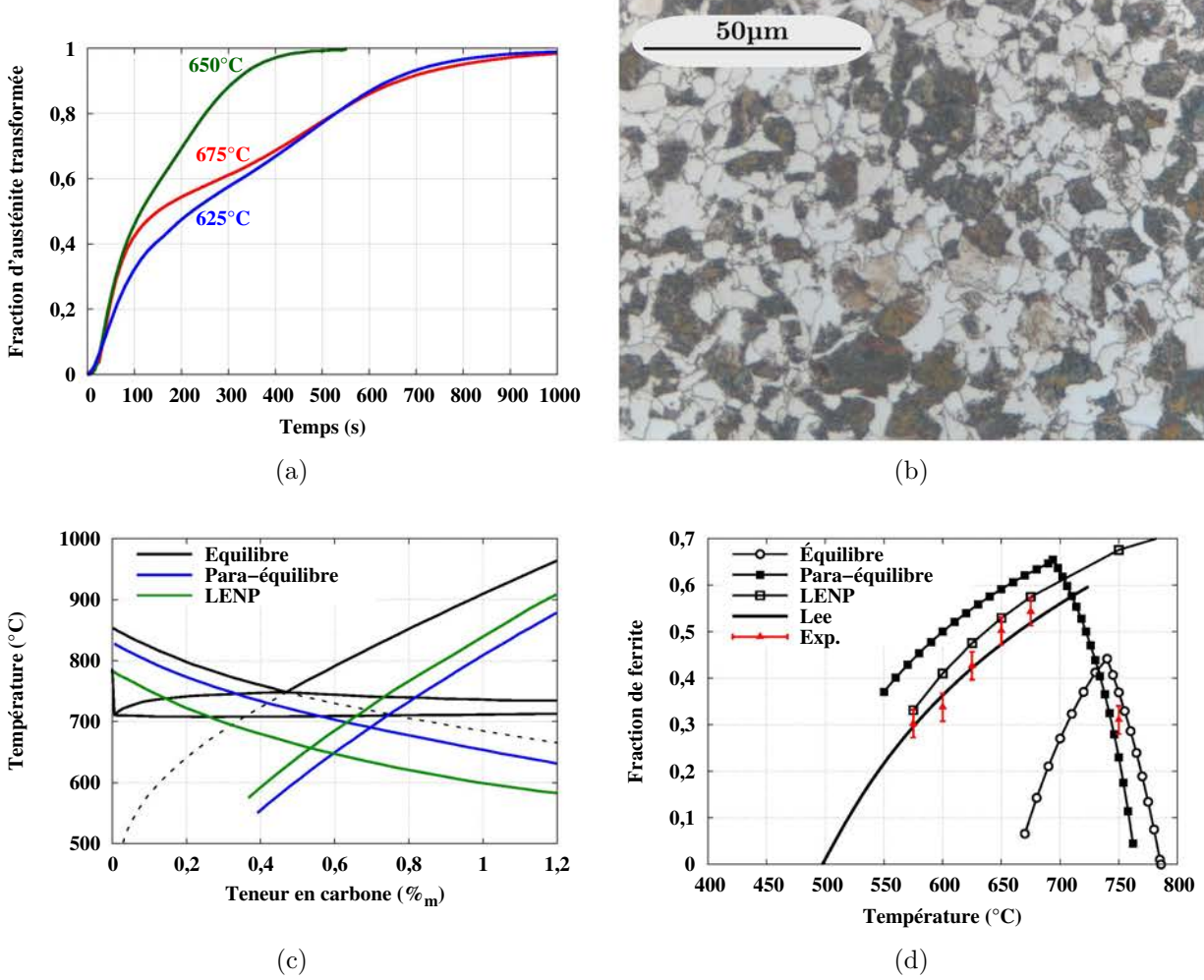


Fig. III.11: Caractérisation par dilatométrie des cinétiques de décomposition de l'acier de base dans le domaine ferrito-perlitique. (a) Cinétiques de transformation à différentes températures. (b) Microstructure après maintien isotherme à 650°C (attaque Nital 4%). (c) Calcul de coupes isoplètes du diagramme de phases de l'acier de l'étude selon différentes conditions : équilibre, paraéquilibre et LENP (logiciel ThermoCalc[®], base de données TCF_{Fe}7). (d) Évolution du taux de ferrite pro-eutectoïde en fonction de la température de maintien et comparaison aux calculs thermodynamiques ainsi qu'au modèle de Lee [107].

l'enrichissement en carbone de l'austénite.

Entre Ac_1 (772°C) et Bs (550°C) pour l'acier de base, les cinétiques obtenues (figure III.11(a)) présentent un épaulement caractéristique de deux transformations consécutives : dans un premier temps, la formation de ferrite pro-eutectoïde, puis la formation de la perlite avec une cinétique globale plus lente. L'examen de la microstructure (figure III.11(b)) révèle la présence de grains ferritiques et perlitiques dans des proportions variant suivant la température de maintien.

La figure III.11(c) présente la coupe isoplète du système calculée à l'aide du logiciel ThermoCalc[®] et de la base de données TCF_{Fe}7 (les détails du calcul sont présentés dans l'annexe 4). Elle indique les phases présentes à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et de la concentration en carbone dans le système. En figure III.11(c) sont tracées les extrapolations des frontières $\alpha + \gamma/\gamma$ et $\gamma/\gamma + Fe_3C$ calculées en supposant

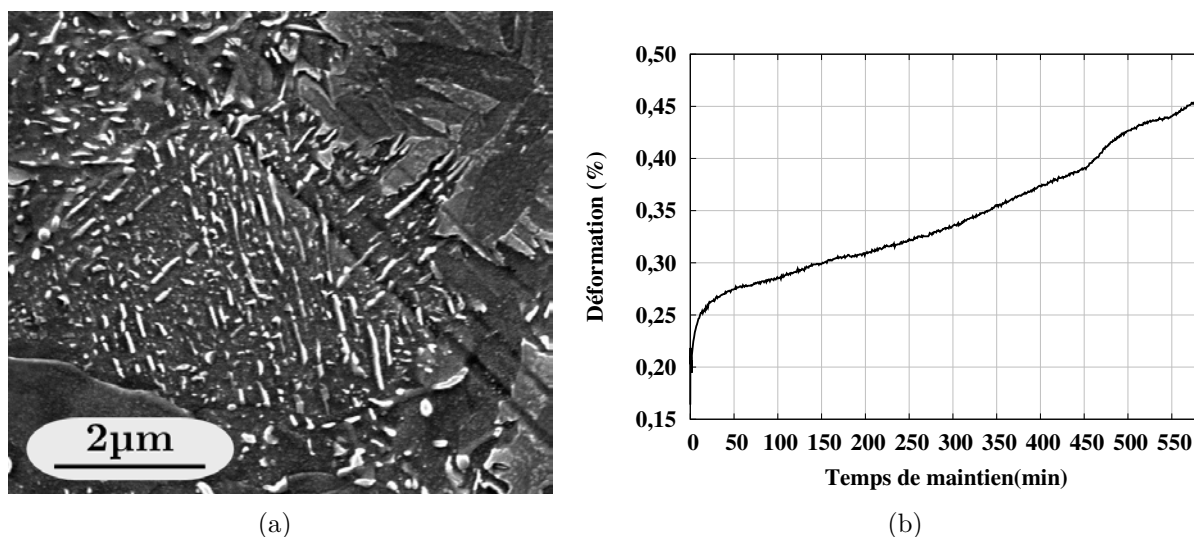


Fig. III.12: (a) Microstructure observée au MEB après attaque Nital 4% sur un échantillon d'acier de base transformé à 550°C. (b) Signal dilatométrique obtenu sur l'ensemble du cycle thermique de caractérisation de la cinétique isotherme à 550°C (comprenant les étapes d'austénitisation puis de refroidissement avant le maintien ainsi que la trempe après le maintien.

l'équilibre thermodynamique mais également en conditions de paraéquilibre¹ et d'équilibre local sans partition des éléments substitutionnels (LENP) [109, 110]. Selon l'extrapolation d'Hultgren[111], la transformation perlitique devient possible lorsque la concentration en carbone dans l'austénite atteint celle indiquée par la limite extrapolée $\gamma/\gamma+Fe_3C$. Les fractions maximales de ferrite pro-eutectoïde en fonction de la température ont alors pu être calculées pour les différentes hypothèses. La figure III.11(d) illustre ces évolutions et les compare avec les taux de ferrite pro-eutectoïde obtenus par analyse d'image sur les échantillons maintenus à différentes températures. Comme attendu, une diminution du taux de ferrite proeutectoïde avec la température de maintien est observée pour $T < A_1$. Il est possible de remarquer que les hypothèses d'équilibre thermodynamique et de paraéquilibre ne permettent pas de rendre compte des résultats expérimentaux. Le mode LENP représente quant à lui de manière plutôt satisfaisante la réalité, comme cela a été observé dans la littérature pour un acier au manganèse [112].

Lee et Lee [107] proposent un autre modèle de prédiction du taux de ferrite pro-eutectoïde basé sur des données d'équilibre, des calculs de paraéquilibre et des données empiriques. La comparaison de ce modèle avec nos résultats (Figure III.11(d)) montre aussi un bon accord avec nos résultats compte tenu des incertitudes de mesures par analyse d'images.

La microstructure formée lors d'un maintien à 550°C est plus délicate à analyser. En effet, la température proche du Bs conduit à la formation de structures mixtes bainite/perlite [113]. La microstructure (figure III.12(a)) montre que l'austénite se transforme en bainite et en perlite très fine sans que ces deux étapes soit clairement identifiées sur la courbe dilatométrique (figure III.12(b)). Ces observations sont similaires à celles de travaux antérieurs [114]. Après 10h de maintien, la transformation demeure incomplète et le refroidissement jusqu'à l'ambiante conduit à la transformation martensitique de l'austénite restante (envi-

1. Les conditions de paraéquilibre signifient que seul le carbone est redistribué lors de la transformation austénite→ferrite, la composition de la ferrite en éléments substitutionnels est alors héritée de l'austénite parente [108]. Les conditions de LENP supposent l'équilibre local, toujours sans partition.

ron 32% selon l'exploitation de la courbe dilatométrique) à partir d'une température Ms de 311°C. La quantification des teneurs en constituants bainitique et perlitique n'a pu être réalisée avec une précision satisfaisante compte tenu de la complexité et de la finesse de la microstructure formée.

III.3.2.b. Domaine bainitique ($M_s < T_{iso} < B_s$)

Entre B_s ($\sim 550^\circ\text{C}$) et M_s (385°C), l'austénite se décompose en bainite. Les cinétiques de transformation obtenues lors des maintiens à 500, 450 et 400°C sont présentées à la figure III.13(a). Pour les essais à 450 et 500°C , on observe d'abord une transformation rapide de l'austénite puis une deuxième étape avec un fort ralentissement de la cinétique. La transformation est alors incomplète même pour des temps de maintien longs (10h). Au cours du refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'austénite non transformée se transforme en martensite comme l'indiquent les courbes dilatométriques et l'observation des microstructures. Le taux final de bainite formé (mesuré par analyse d'images) est tracé en fonction de la température sur la figure III.13(b). Comme attendu, le caractère incomplet de la transformation bainitique est accentué lorsque la température de transformation augmente. Cette tendance, observée principalement sur les aciers faiblement alliés [115, 116], est généralement reliée à la stabilisation chimique et mécanique de l'austénite. Par ailleurs, la stabilisation se traduit par une température de début de transformation martensitique d'autant plus faible que la quantité de bainite formée est élevée.

L'observation au microscope optique de l'échantillon transformé à 500°C (figure III.13(c)) permet d'identifier des lattes de ferrite bainitique mesurant jusqu'à $100\mu\text{m}$ de longueur ainsi que la présence de martensite. En revanche, la microstructure plus fine à 400°C (figure III.13(d)) est plus difficile à caractériser par microscopie optique. Une observation à plus petite échelle par MEB des structures bainitiques (figures III.13(e) et III.13(f)) montre des différences notables entre les deux températures de transformation [117, 118] :

- À 500°C , la ferrite bainitique se présente sous la forme de paquets de lattes aux contours peu résolus se différenciant de la martensite grâce à son contraste plus prononcé (dû à l'attaque chimique). Les carbures se situent sous forme de liserés aux joints de lattes, leur longueur pouvant atteindre la dizaine de μm . Cette structure est caractéristique de la bainite supérieure [119, 120].

- À 400°C , les lattes de ferrite bainitique sont plus fines et mieux définies. La cémentite a précipité à la fois de manière inter- et intra-lattes, observation caractéristique de la bainite inférieure [119]. Les carbures sont beaucoup plus fins (quelques μm de long) que ceux formés à plus haute température. Les carbures intra-lattes forment des alignements parallèles et sont probablement en relation d'orientation avec la ferrite [121].

III.3.2.c. Synthèse

Le diagramme TTT de l'acier de base est présenté en figure III.14. Les temps de début et de fin de transformation correspondent à 1% et 99% d'austénite transformée. Classiquement, les deux domaines de transformation ferrito-perlitique et bainitique se caractérisent sous la forme de courbes en C. La température B_s peut être située à environ 550°C .

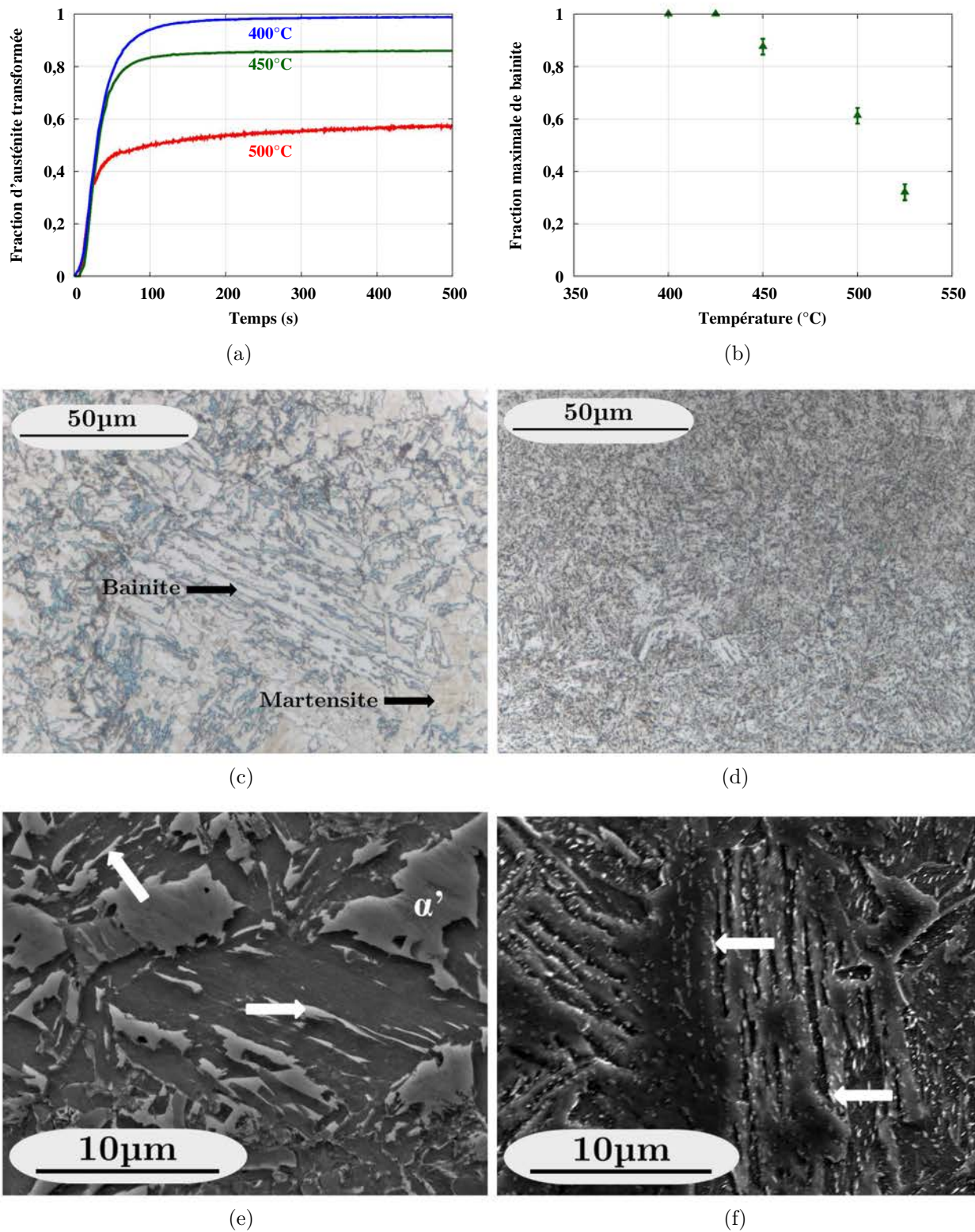


Fig. III.13: Caractérisation de la transformation bainitique de l'acier de base. (a) Cinétiques de transformation à différentes températures. (b) Évolution du taux de bainite en fonction de la température de maintien. (c-f) Microstructures (observées par microscopie optique et MEB) après maintiens isotherme à 500°C (c,e) et 400°C (d,f) révélées par attaque Nital 4%, les flèches blanches pointent vers les carbures ; α' correspond à la martensite.

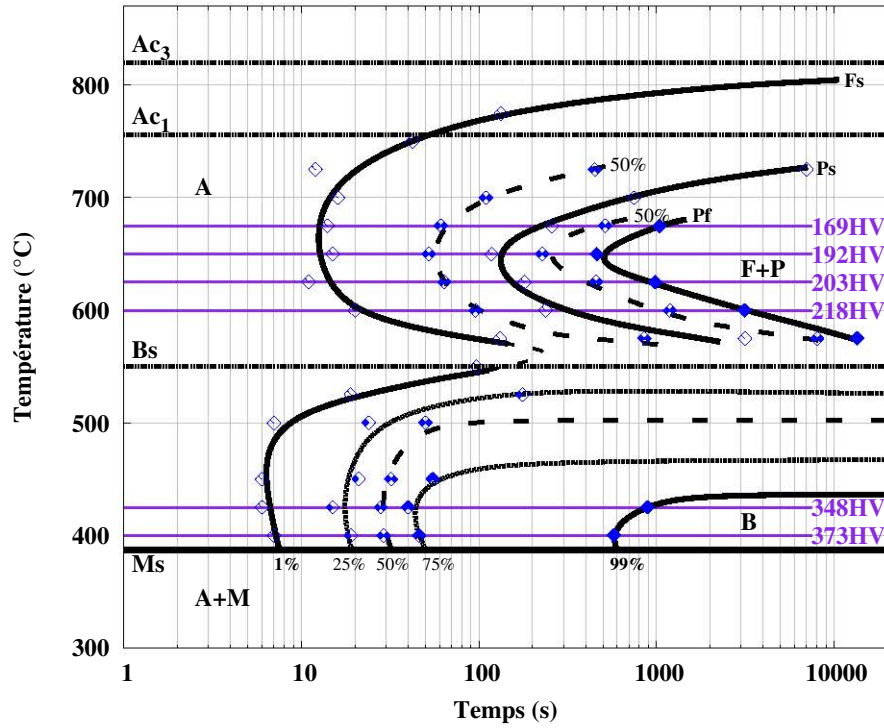


Fig. III.14: Diagramme TTT de l'acier de base. A austénite ; F ferrite pro-eutectoïde ; P perlite ; B bainite et M martensite.

Les taux de constituants ainsi que les duretés des échantillons transformés à différentes températures (et mesurées à température ambiante) sont reportés dans le tableau III.4. Les évolutions de dureté en fonction de la température de maintien s'interprètent de manière qualitative par les fractions de phases en présence pour les microstructures ferrito-perlitiques, par l'affinement des microstructures à plus basse température et par la présence éventuelle de martensite, si la transformation est incomplète.

T_{iso} (°C)	f_F (%) (±3%)	f_P (%) (±3%)	f_B (%) (±3%)	f_M (%) (±3%)	HV 300g. (±20HV)
775	31	0	0	69	365
675	58	42	0	0	169
650	51	49	0	0	192
625	45	55	0	0	203
600	36	64	0	0	218
550	-	-	-	32	268
525	0	0	32	68	403
500	0	0	61	39	380
450	0	0	88	12	313
425	0	0	100	0	348
400	0	0	100	0	373

Tab. III.4: Fractions volumiques de constituants (F ferrite pro-eutectoïde ; P perlite ; B bainite et M martensite) et dureté en fonction de la température de maintien isotherme pour l'acier de base.

III.3.3. Effets du carbone

III.3.3.a. Domaine constituant pro-eutectoïde-perlite

Dans le domaine ferrito-perlitique, l'enrichissement en carbone à $0,57\%_m\text{C}$ a pour effet de réduire le taux de ferrite pro-eutectoïde, comme l'illustrent les microstructures à l'issue d'un maintien à 650°C pour l'acier enrichi et l'acier de base (figures III.11(b) et III.16(c)). En-dessous d'une température située entre 600 et 650°C (température de Hultgren, T_H), on forme uniquement de la perlite (pour l'acier de base, T_H est inférieure à B_s et la formation de perlite est donc toujours précédée par de la ferrite pro-eutectoïde). À 650°C , l'acier enrichi à $1\%_m$ est hyper-eutectoïde et il se forme d'abord des carbures aux joints de grains puis de la perlite, comme le montre la microstructure à la figure III.16(d).

Les taux de ferrite mesurés par analyse d'image des échantillons de l'acier à $0,57\%_m\text{C}$ (respectivement 9 et 4% à 675 et 650°C) se situent entre les modèles thermodynamiques de paraéquilibre et de LENP (détaillés dans l'annexe 4) illustrés aux figures III.11(c) et III.15. Cependant, ces derniers points expérimentaux sont moins précis à cause des faibles taux de ferrite pro-eutectoïde mesurés. De nouveau, les mesures sont proches du calcul avec l'hypothèse d'une croissance en mode LENP, tandis que les écarts avec l'équilibre et le para-équilibre sont significatifs. Les courbes calculées permettent également d'estimer la température de Hultgren selon les deux hypothèses (para-équilibre ou LENP). Pour l'acier enrichi à $0,57\%_m\text{C}$, on obtient respectivement 636 et 671°C . La valeur expérimentale se situe entre 600 et 625°C , donc plus proche de l'hypothèse de para-équilibre. Enfin, on peut remarquer que selon l'équilibre, l'acier à $0,57\%_m\text{C}$ devrait être hyper-eutectoïde, tandis que selon l'hypothèse de para-équilibre, cet acier est hypo-eutectoïde, conformément à l'expérience. C'est presque vrai également pour l'hypothèse LENP. Quant à l'acier à $1\%_m\text{C}$, il est hyper-eutectoïde quel que soit le modèle.

À titre d'exemple, la figure III.16(a) présente les cinétiques isothermes à 650°C obtenues pour l'acier de base ainsi que pour les aciers enrichis en carbone ($0,57$ et $1\%_m\text{C}$). La diminution du taux de ferrite proeutectoïde est visible sur les courbes cinétiques entre l'acier de base et l'acier à $0,57\%_m\text{C}$. L'expérience met également en évidence une augmentation de la vitesse de formation de la perlite (entre 10 et 90% du total de perlite formé) quelle que soit la température de maintien (figure III.16(b)). Plusieurs facteurs peuvent l'expliquer :

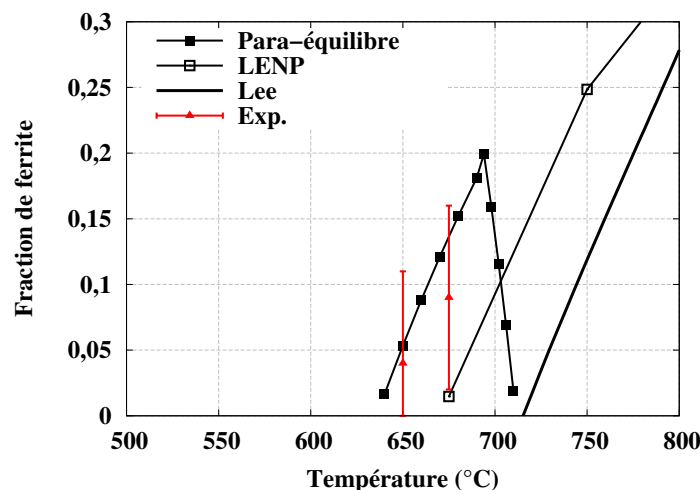


Fig. III.15: Évolution du taux de ferrite pro-eutectoïde en fonction de la température de maintien et comparaison aux calculs thermodynamiques ainsi qu'au modèle de Lee [107] pour l'acier enrichi à $0,57\%_m\text{C}$.

- Enrichissement de l'austénite par le carbone rejeté par la ferrite pro-eutectoïde : par exemple pour l'acier de base à 650°C , l'austénite a une teneur en carbone de l'ordre de $0,5\%_m$ au démarrage de la formation de perlite.

- Modification des sites de germination : la germination hétérogène de la perlite [122, 123, 124] est plus facile sur les points triples et les joints de grains austénitiques que sur des interfaces austénite/ferrite ou austénite/cémentite. Par ailleurs, la vitesse de croissance de la perlite dépend du mode de germination à cause des relations d'orientation différentes induites entre la ferrite et la cémentite [125].

Pour l'acier enrichi à $0,57\%_m\text{C}$, un maintien isotherme de 8h à 500°C conduit à une microstructure mixte bainite-perlite (figure III.17(a)), comme pour l'acier de base à 550°C . La température B_s est donc proche de 500°C et plus basse que pour l'acier de base, comme attendu du fait de la teneur en carbone plus élevée. Du point de vue cinétique, la transformation semble présenter deux étapes et est complète à la fin du maintien. Une transformation

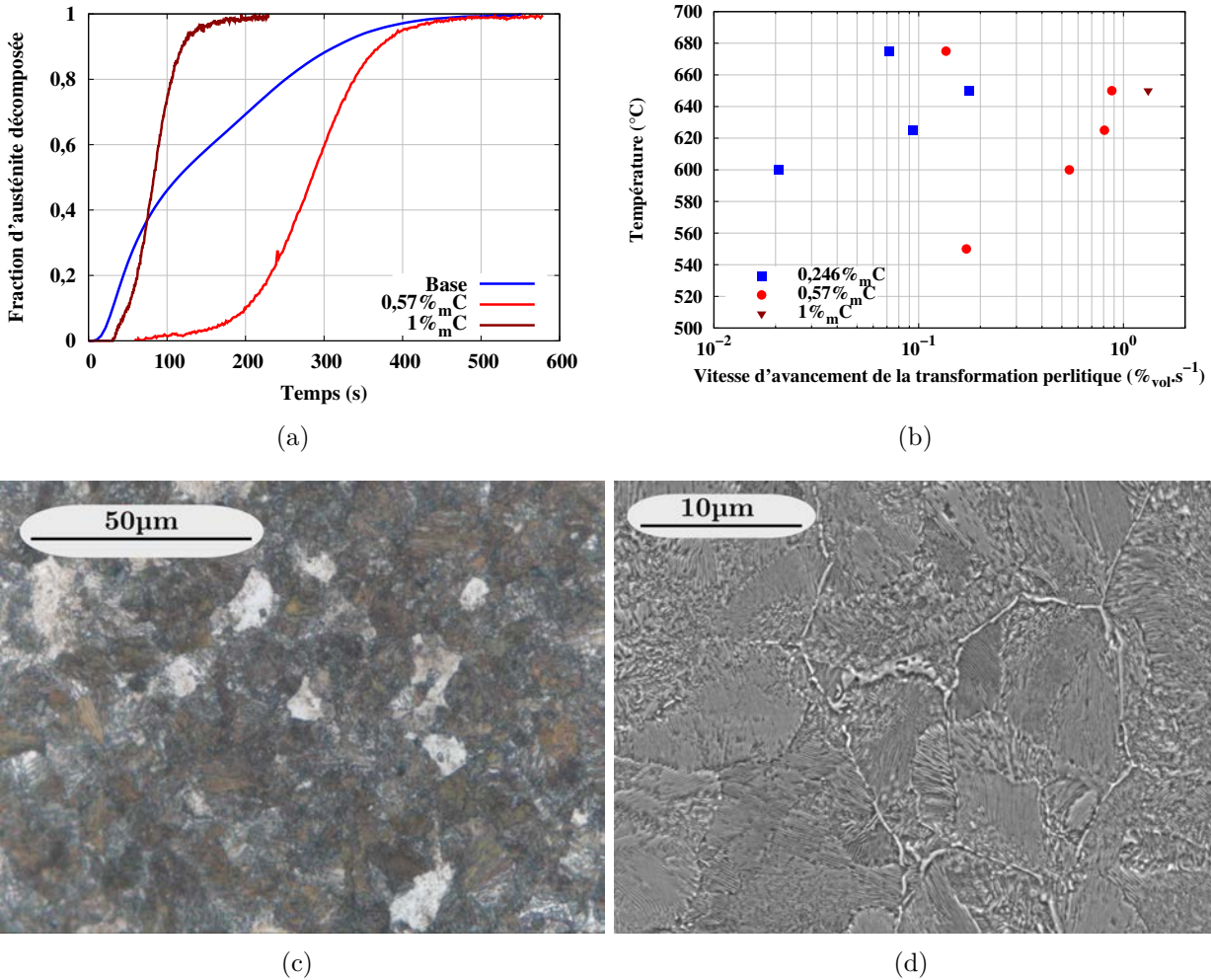
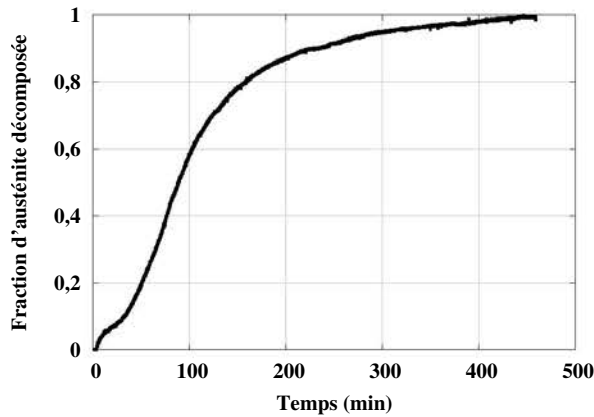


Fig. III.16: Caractérisation de la décomposition de l'austénite à 650°C dans les aciers de base et enrichis en carbone.

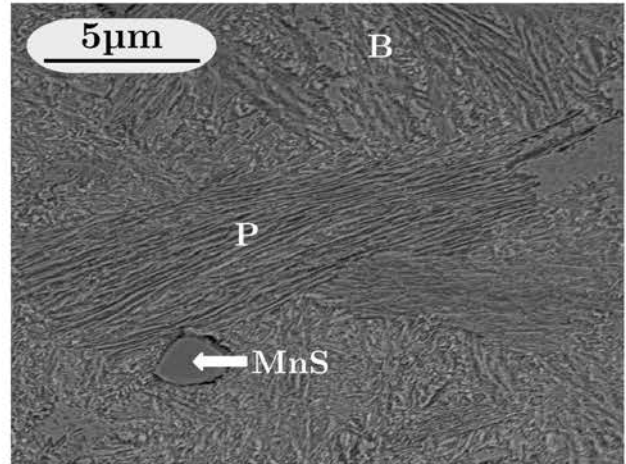
(a) Cinétiques de transformation obtenues par dilatométrie.

(b) Vitesse de formation de la perlite (entre 10 et 90% du total de perlite formé) en fonction de la température de maintien isotherme.

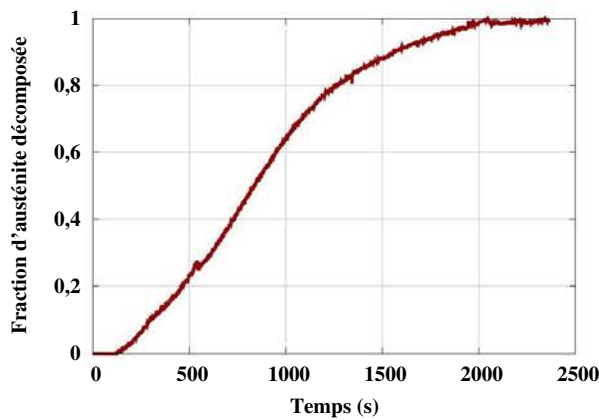
(c-d) Microstructures obtenues sur l'acier enrichi à $0,57\%_m\text{C}$ (c) et $1\%_m\text{C}$ (d).



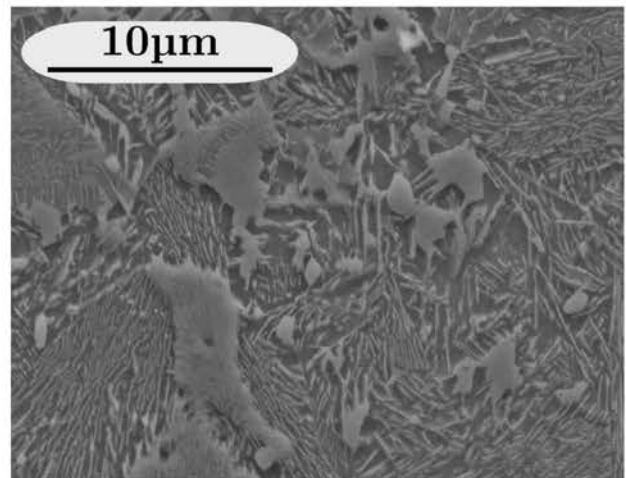
(a) 0,57%_mC - 500°C



(b) 0,57%_mC - 500°C



(c) 1%_mC - 400°C



(d) 1%_mC - 400°C

Fig. III.17: Transformations isothermes à 500°C (acier enrichi à 0,57%_mC) et à 400°C (acier enrichi à 1%_mC).

(a-c) Cinétiques de transformation obtenues par dilatométrie.

(b-d) Microstructures observées au MEB. P : perlite ; B : bainite.

similaire est obtenue à 400°C pour l'acier enrichi à 1%_mC (figures III.17(c) et III.17(d)). Il est donc possible d'estimer que la température Bs est proche de 400°C pour l'acier à 1%_mC.

III.3.3.b. Domaine bainitique

L'acier enrichi à 0,57%_mC subit une transformation bainitique au cours des maintiens à 300, 350, 400 et 450°C mais qui est incomplète à 400 et 450°C. Les cinétiques à 400°C sont comparées en Figure III.18(a) pour les aciers de base et enrichi à 0,57%_mC. L'enrichissement en carbone induit un ralentissement de la cinétique globale et augmente le temps d'incubation, comme attendu compte-tenu de l'effet stabilisateur du carbone dans l'austénite. Les observations microstructurales au microscope optique (figures III.18(c) et III.18(d)) mettent en évidence un affinement de la bainite lorsque la température diminue. Aux plus petites échelles, on remarque une quantité de carbures plus importante que sur l'acier de base. Les carbures se situent majoritairement aux joints de lattes à 450°C (figure III.18(e)) et à l'intérieur des lattes à 300°C (figure III.18(f)). À 400°C, il est possible d'observer des carbures à la fois à l'intérieur et aux joints de lattes.

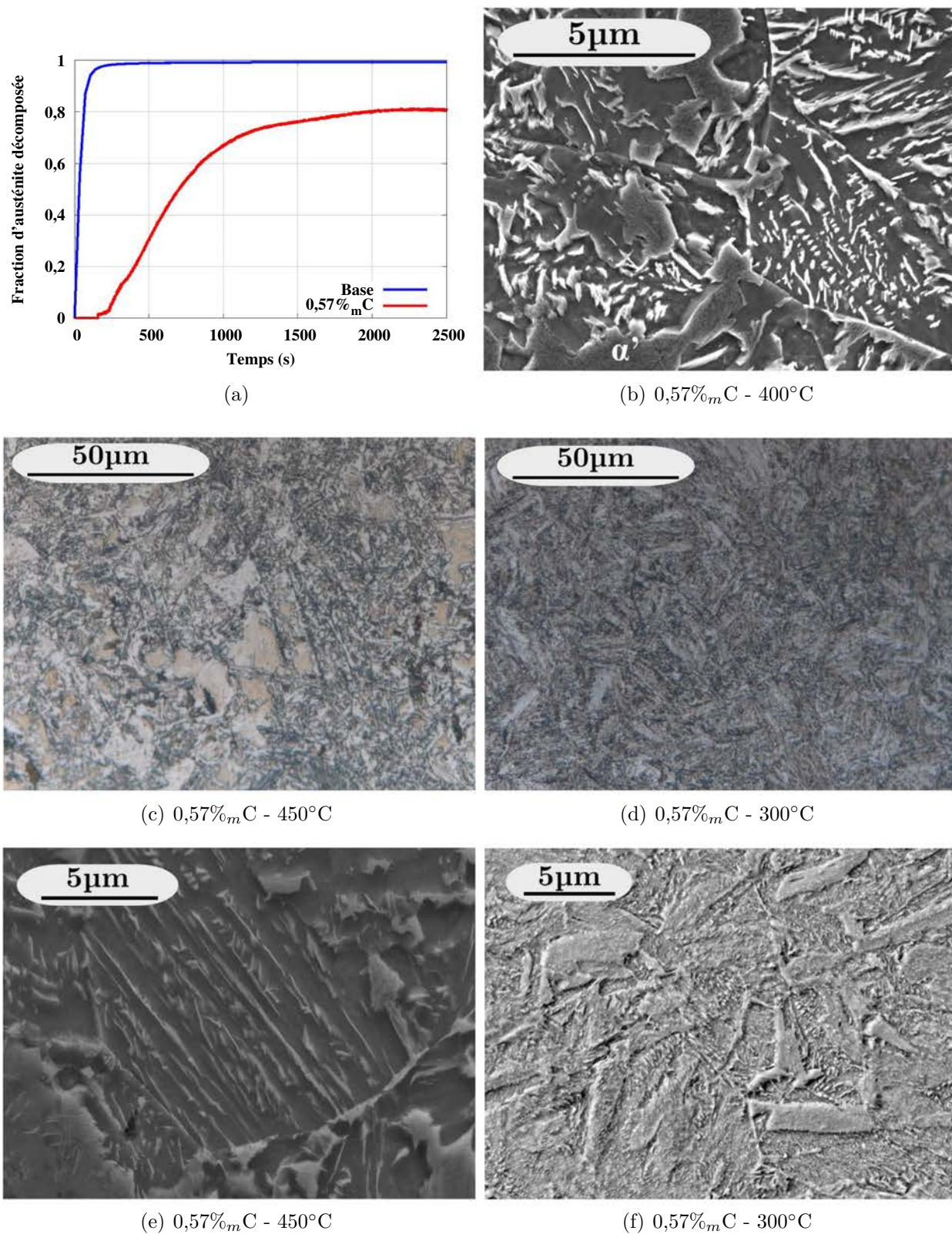


Fig. III.18: (a) Cinétiques de transformations obtenues par dilatométrie lors d'un maintien isotherme à 400°C pour l'acier de base et l'acier à 0,57%_mC. (b-f) Micrographies obtenues après transformations bainitiques isothermes de l'acier à 0,57%_mC (attaque Nital 4%).

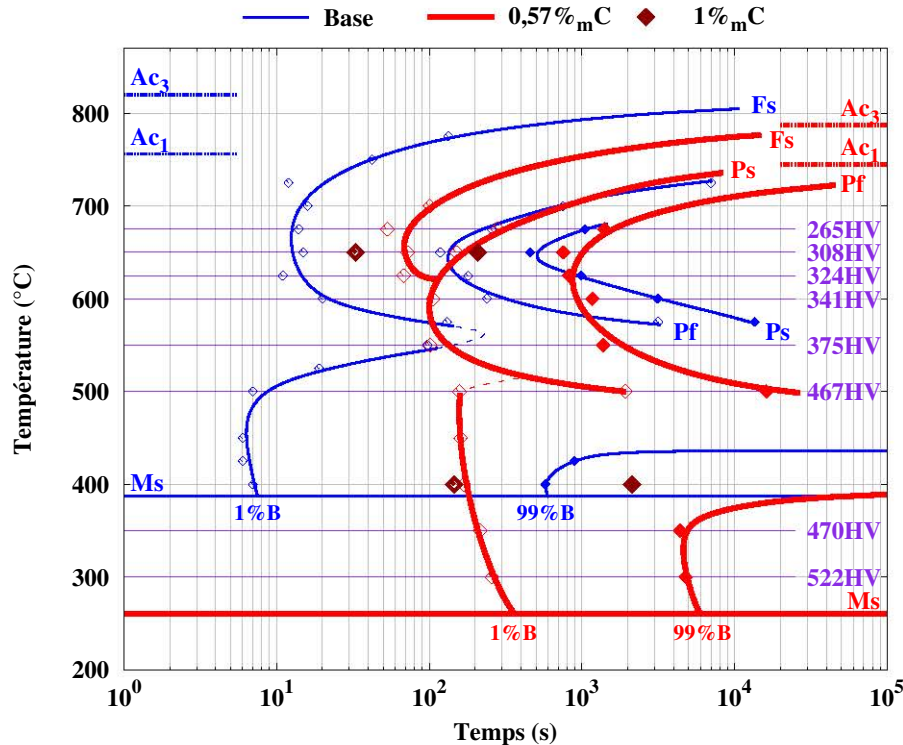


Fig. III.19: Diagrammes TTT de l'acier de base et de l'acier enrichi à 0,57%_mC obtenus par dilatométrie. Superposition des résultats obtenus sur les échantillons à 1%_mC. Les points correspondent à 1% ($t_{1\%}$) et 99% ($t_{99\%}$) de constituant formé. Les duretés mentionnées sont relatives à l'acier à 0,57%_mC.

III.3.3.c. Synthèse

Les diagrammes TTT de l'acier de base et de l'acier enrichi à 0,57%_mC sont tracés en figure III.19, ainsi que les deux essais réalisés pour l'acier à 1%_mC. Pour l'acier enrichi, on retrouve les courbes en C associées aux domaines ferrito-perlitique et bainitique. Concernant l'effet du carbone, on observe la tendance classique du décalage des courbes en C vers des temps plus longs et des températures plus basses. Les températures Ms sont respectivement de 385°C, 260°C et 145°C pour les aciers de base, enrichis à 0,57%_mC et 1%_mC (voir annexe 5).

Les taux de constituants et les duretés obtenus sur l'acier à 0,57%_mC sont présentés dans le tableau III.5. Pour une température donnée, la dureté est systématiquement plus élevée dans l'acier enrichi. En effet, lorsque la transformation est ferrito-perlitique, on forme davantage de perlite. Dans le domaine bainitique, la transformation est plus souvent incomplète, conduisant à former davantage de martensite lors de la trempe. De plus, la bainite contient davantage de carbures. Il est intéressant de remarquer la dureté élevée obtenue à l'issue du maintien à 500°C (microstructure mixte perlite très fine/bainite).

III.3.4. Effets de l'azote : aciers enrichis en azote et carbone+azote

III.3.4.a. Domaine haute température ($T > 500^\circ\text{C}$)

► Aciers enrichis en azote

Dans ce domaine de température, les mécanismes de transformation de l'austénite enrichie en azote conduisent à des microstructures différentes de celles classiquement observées. C'est pourquoi, ce domaine de transformation est désigné ici domaine "haute température".

T_{iso} (°C)	f_{α} (%) ($\pm 3\%$)	f_P (%) ($\pm 3\%$)	f_B (%) ($\pm 3\%$)	$f_{\alpha'}$ (%) ($\pm 3\%$)	HV 300g. ($\pm 20\text{HV}$)
675	9	91	0	0	265
650	4	96	0	0	308
625	0	100	0	0	324
600	0	100	0	0	341
550	0	100	0	0	375
500	0	93*	7*	0	467
450	0	0	53	47	407
400	0	0	86	14	446
350	0	0	100	0	470
300	0	0	100	0	522

* Les fractions de constituants de l'échantillon transformé à 500°C ont été obtenues par lecture du point d'inflexion de la courbe cinétique, l'incertitude induite par cette méthode est plus grande que les 3% d'erreur obtenus par analyse d'image quantitative et annoncés en tête de colonne.

Tab. III.5: Fractions volumiques de constituants et dureté en fonction de la température de maintien isotherme pour l'acier à 0,57%_mC. α ferrite ; P perlite ; B bainite ; α' martensite.

La figure III.20 présente les cinétiques isothermes à 650°C pour les échantillons enrichis en azote à des teneurs en éléments interstitiels proches, mais issus de différents traitements de nitruration. Les temps d'incubation sont très courts et voisins pour les trois échantillons malgré les différences de teneurs en carbone et azote.

La transformation de l'austénite se caractérise par une première étape rapide jusqu'à atteindre une fraction transformée d'environ 90%, qui est plus élevée pour l'échantillon le moins enrichi en azote. La cinétique de cette première étape est sensiblement la même pour les trois échantillons enrichis. La cinétique se poursuit ensuite beaucoup plus lentement laissant suggérer que d'autres mécanismes interviennent, voire d'autres phases sont formées. La cinétique de cette deuxième étape dépend quant à elle de la composition de l'acier : elle est d'autant plus lente que la teneur en éléments interstitiels est élevée. La courbe cinétique pour l'acier de base est tracée pour comparaison. Celle-ci est beaucoup plus lente que les trois autres dans un premier temps, mais la fin de transformation est atteinte plus rapidement.

La figure III.21 montre les courbes cinétiques obtenues à des températures de maintien isotherme de 500, 600 et 700°C pour des échantillons enrichis à une même concentration de 0,09%_mC et 0,38%_mN γ . De même qu'à 650°C, la cinétique se décompose pour ces trois températures en deux étapes, rapide puis lente. La température de maintien isotherme influence fortement la cinétique de chacune des deux étapes. La première étape est en effet beaucoup plus rapide à 600°C qu'à 700°C. Le taux d'austénite décomposée à l'issue de la première étape augmente fortement entre 700°C et 600°C (respectivement de 60 et 95%) et décroît pour 500°C.

L'observation en microscopie optique d'échantillons enrichis en azote (0,13%_mC et 0,39%_mN γ) transformés à 650°C et 550°C (figures III.22(a) et III.22(b)) fait apparaître une structure plus fine que celles observées sur l'acier de base et l'acier enrichi en carbone. Un échantillon de composition similaire (0,12%_mC et 0,27%_mN γ) et transformé à 650°C, observé par MEB (figure III.23(a)), révèle une microstructure majoritairement constituée de grains de ferrite équiaxes d'un diamètre moyen d'environ 4 μm au sein de laquelle sont réparties des zones de précipitation apparaissant avec un contraste plus clair en mode électrons secondaires (flèches blanches). L'observation rapprochée d'une telle zone (figure III.23(b))

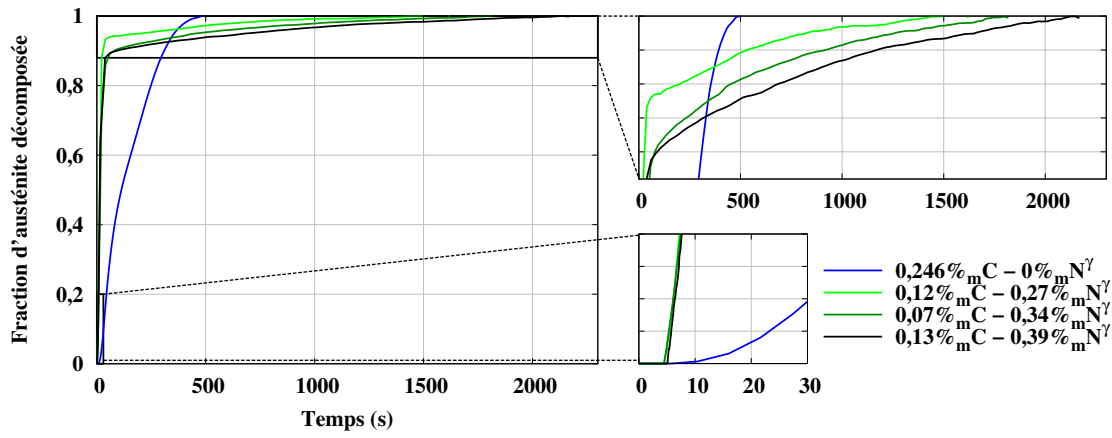


Fig. III.20: Cinétiques de transformation à 650°C obtenues par dilatométrie pour différentes éprouvettes enrichies en azote et comparaison à l'acier de base.

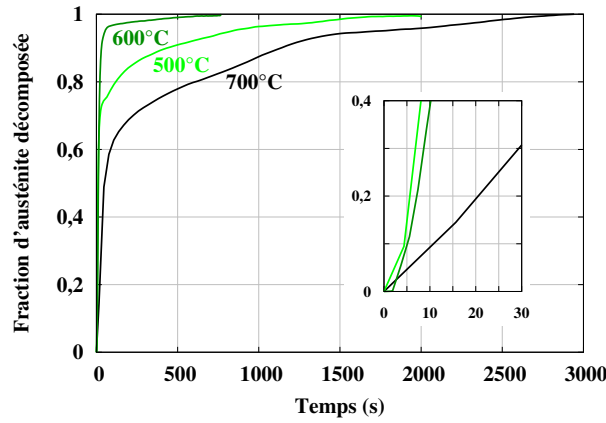
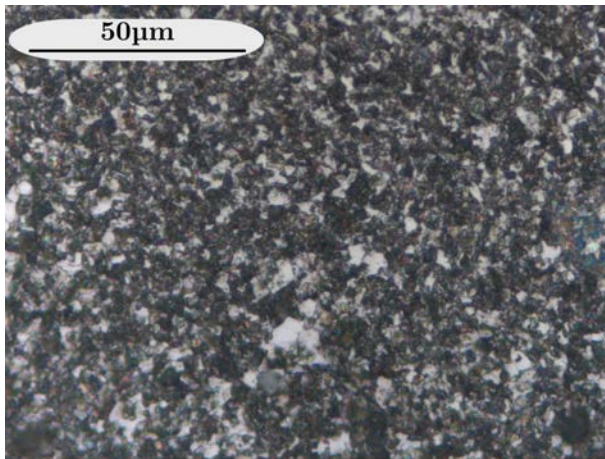
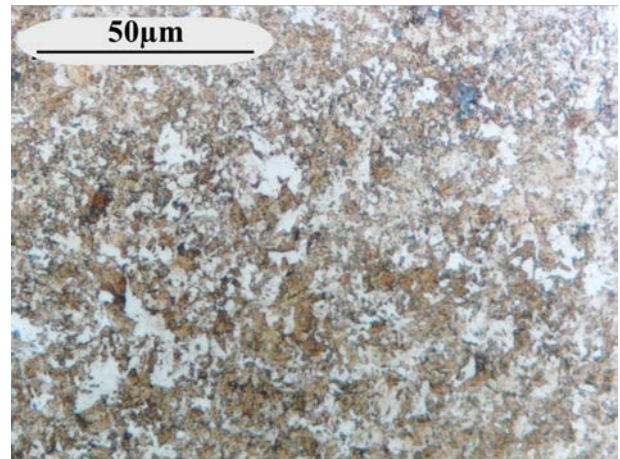


Fig. III.21: Cinétiques de transformation d'un acier enrichi en azote ($0,09\%_m\text{C} - 0,38\%_m\text{N}$) obtenues par dilatométrie pour des maintiens isothermes à 500 , 600 et 700°C .



(a) 650°C



(b) 550°C

Fig. III.22: Micrographies optiques des microstructures obtenues sur un acier enrichi en azote ($0,13\%_m\text{C} - 0,39\%_m\text{N}$) après maintiens dans le domaine haute température.

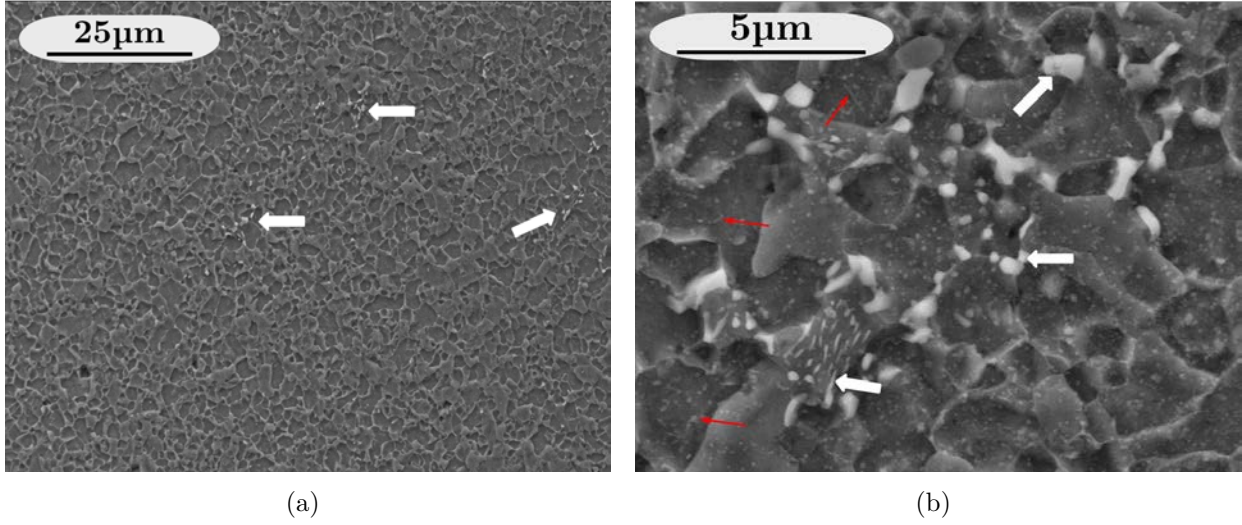


Fig. III.23: Observations en microscopie électronique à balayage d'un échantillon d'acier à 0,12%_mC et 0,27%_mN transformé à 650° C. (a) Aperçu global de la microstructure et mise en évidence des zones de précipitation de la cémentite (flèches blanches). (b) Zoom sur zone de précipitation de cémentite et mise en évidence des précipités à l'intérieurs des grains de ferrite (flèches rouges).

couplée à des analyses chimiques qualitatives par EDS permet d'identifier ces précipités comme des carbures. Une colonie de perlite est également observée en figure III.23(b). La précipitation des carbures semble donc se réaliser selon deux modes : germination sur des sites favorables (joints de grains) ou bien formation du composé eutectoïde perlitique. Les grains de ferrite contiennent des précipités fins et denses (flèches rouges sur la figure III.23(b)). Ces précipités sont majoritairement sphériques. Des observations ultérieures en MET, réalisées dans le cadre des travaux de post doctorat de H. Van Landeghem, ont montré que ces précipités sont probablement des nitrures CrN issus de l'enrichissement [126].

L'analyse en MET d'un grain de ferrite (figure III.24) a révélé une précipitation intense de composés lamellaires (différents de ceux observables au MEB en figure III.23(b)), selon deux principaux variants presque perpendiculaires, sur l'observation en champ clair (figure III.24(a)). Ils apparaissent plus nettement en HAADF (High Angle Annular Dark Field - figure III.24(b)). L'image obtenue en haute résolution (figure III.24(c)) permet d'évaluer l'épaisseur de ces précipités comprise entre 0,8 et 1,5 nm, ce qui correspond à une dizaine de plans atomiques. La diffraction électronique a permis d'identifier ces précipités comme des nitrures CrN par leur structure de type NaCl [127]. L'analyse chimique par EDS illustrée par la cartographie en figure III.25 confirme que ces précipités sont riches en chrome et en azote. Des analyses quantitatives par pointés ont permis d'établir une stœchiométrie CrN et d'écarter la présence de fer et de carbone éventuellement substitués respectivement au chrome et à l'azote. La diffraction électronique (figure III.26) indique des relations d'orientation de Baker-Nutting [128] entre la ferrite et ces précipités CrN :

$$\begin{aligned} (001)_\alpha // (001)_{CrN} \\ [010]_\alpha // [110]_{CrN} \end{aligned} \quad (III.5)$$

La précipitation de composés de type MN de morphologie lamellaire est en accord avec de précédentes observations effectuées lors de la nitruration dans le domaine ferritique de systèmes modèles Fe-Cr [129, 130, 10], Fe-V [131], Fe-Mo [132], Fe-Cr-Mo [72] et également dans des aciers multiconstitués [133, 134, 11].

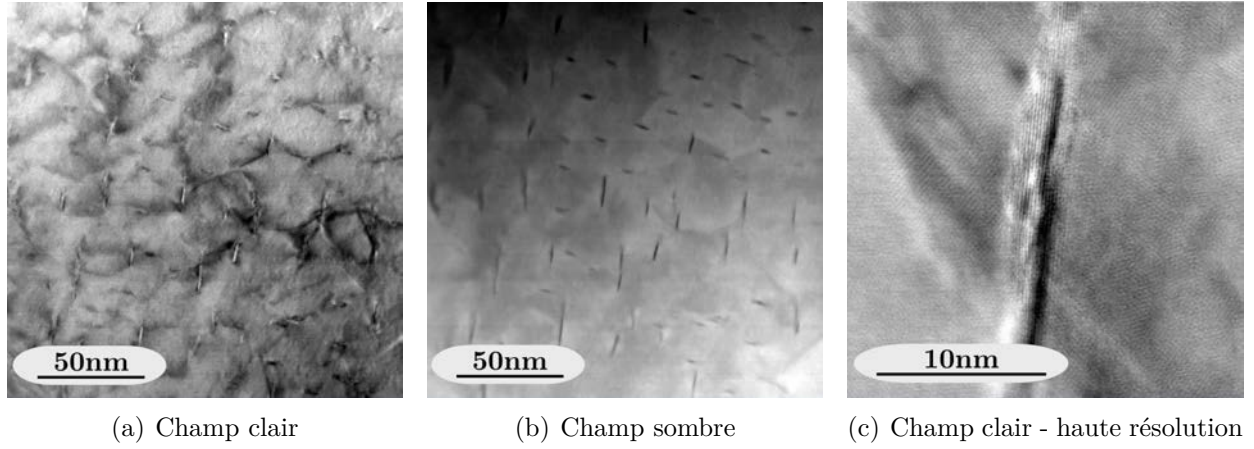


Fig. III.24: Observations en microscopie électronique en transmission en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) d'un grain ferritique contenant des nitrures CrN lamellaires, dans un échantillon d'acier à $0,15\%_m C$ et $0,30\%_m N$ transformé à $600^\circ C$ [126].

Des mesures par DRXHE ont permis d'estimer la fraction de nitrures de chrome formée lors de maintiens isothermes à différentes températures (figure III.27). Pour cela, la mesure effectuée en fin d'austénitisation puis trempe sur un échantillon de référence (de composition identique) a été retranchée à celle en fin de maintien isotherme. Ces mesures montrent que les CrN platelets formés dans la ferrite représentent une fraction massique significative, qui s'ajoute à celle des CrN issus de l'enrichissement à haute température.

► Aciers enrichis en carbone+azote

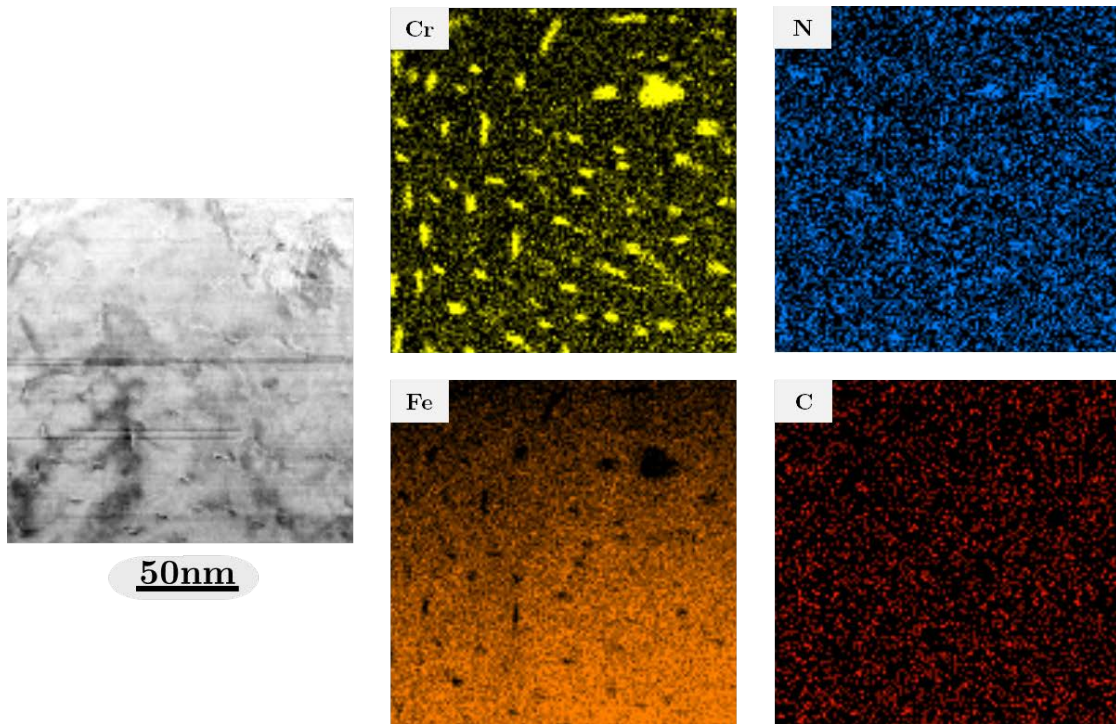


Fig. III.25: Mise en évidence des nitrures de chrome CrN lamellaires par cartographies EDS au sein d'un grain ferritique d'un échantillon enrichi à $0,15\%_m C$ et $0,30\%_m N$ et transformé à $600^\circ C$.

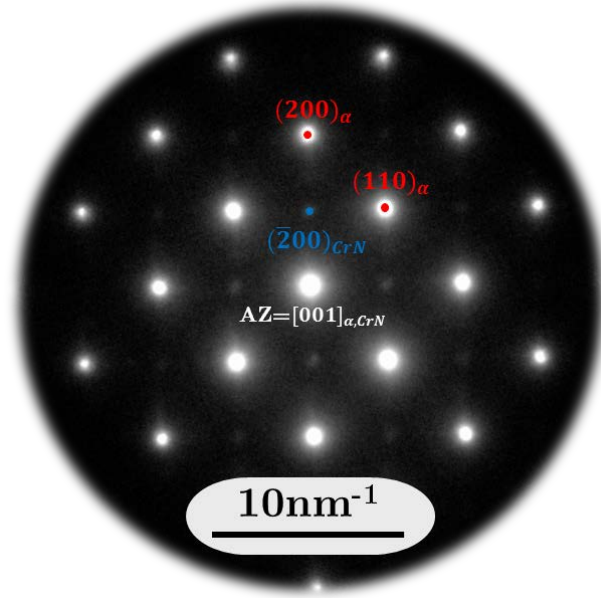


Fig. III.26: Cliché de microdiffraction montrant les réflexions des nitrures CrN formés dans les grains ferritiques et illustrant la relation d'orientation de type Baker-Nutting entre ces deux phases [127].

Pour un acier enrichi en carbone+azote (à 0,59% $_m\text{C}$ et 0,41% $_m\text{N}^\gamma$), les cinétiques s'établissent en une seule étape comme le montre la figure III.28(a). Les temps d'incubation mesurés pour les deux températures considérées (550 et 600°C) sont similaires et plus longs que ceux obtenus sur les échantillons enrichis uniquement en azote. L'effet de ralentissement des cinétiques attendu avec l'augmentation de la teneur en interstitiels semble donc se vérifier, si on compare avec les échantillons qui contiennent de l'azote. Cependant les temps d'incubation et la durée de transformation restent très courts en comparaison à ceux de l'acier de base. L'observation de la microstructure obtenue sur un échantillon à 0,59% $_m\text{C}$ et 0,41% $_m\text{N}^\gamma$ transformé à 600°C (figure III.28(b)) est constituée, de manière analogue à celles

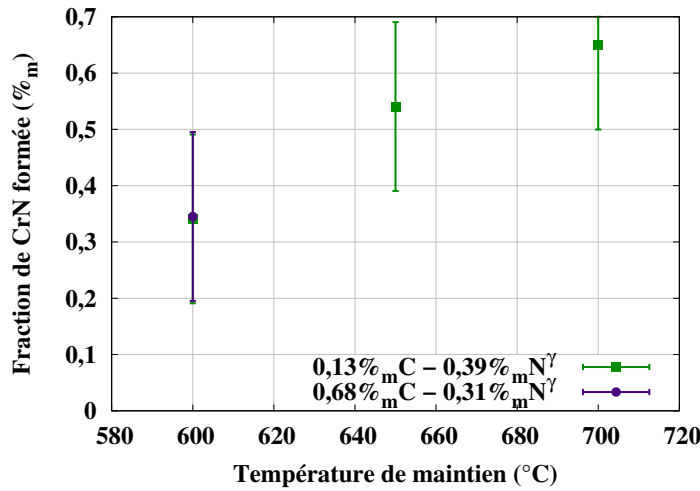
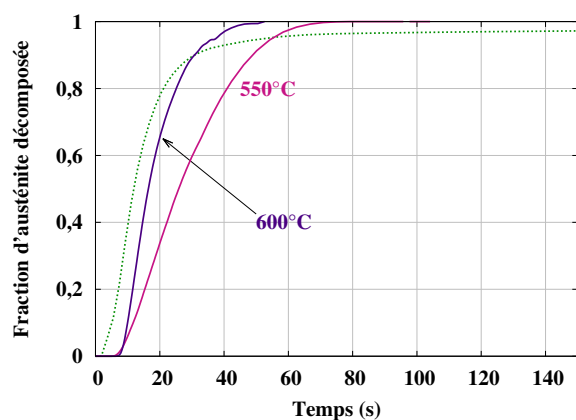
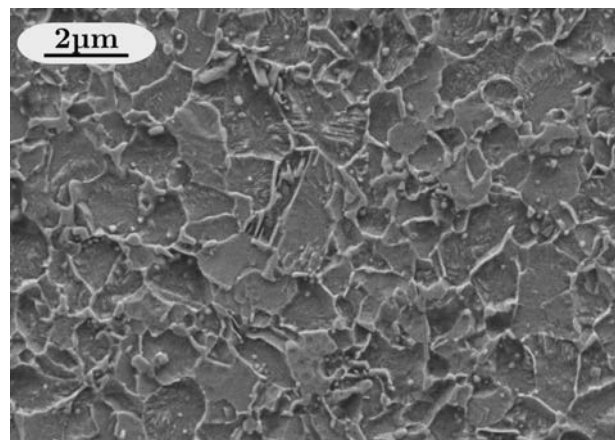


Fig. III.27: Fractions de CrN formées à différentes températures de maintien pour des aciers enrichis en azote et carbone+azote. Valeurs déterminées en soustrayant la valeur obtenue par DRXHE (post-mortem), par celle présente en fin d'austénitisation puis trempe sur un échantillon de référence de composition identique.



(a)



(b)

Fig. III.28: (a) Courbes cinétiques à 600 et 550°C, échantillons enrichis en carbone+azote (à 0,59%_mC et 0,41%_mN^γ). Comparaison à 600°C à un échantillon enrichi en azote uniquement (à 0,09%_mC - 0,38%_mN^γ - courbe pointillée). (b) Microstructure (MEB) de l'échantillon enrichi en carbone+azote transformé à 600°C.

observées sur les aciers enrichis en azote, de grains de ferrite equiaxes au sein desquels sont présents des CrN ainsi que des colonies de perlite. La présence de cémentite et la formation de nitrures ont également été confirmées par des dosages de phases à température ambiante par DRXHE. Par exemple à 600°C pour l'acier à 0,59%_mC et 0,41%_mN^γ, le taux de cémentite s'élève à 9%_m, une valeur proche de celle d'équilibre, calculée avec ThermoCalc et la base de données TCFE7 (9,8%_m). La principale différence entre les structures des aciers enrichis en azote et en carbone+azote réside dans le fait que les carbures sont présents uniquement au sein de colonies de perlite.

► Bilan – Transformations dans le domaine des hautes températures

L'effet d'un enrichissement en azote ou en carbone+azote sur les transformations en conditions isothermes dans le domaine haute température peut être résumé de la manière suivante. La cinétique globale de transformation est fortement accélérée par rapport à l'acier de base. Pour les aciers enrichis en azote, elle comprend cependant une deuxième étape beaucoup plus lente. La température de maintien isotherme influence fortement les cinétiques. La composition chimique a une moindre influence si on se limite aux alliages de type N. Pour les aciers enrichis en carbone+azote, le temps d'incubation est plus important, comme attendu de la teneur plus élevée en interstitiels, mais la cinétique reste beaucoup plus rapide que pour l'acier de base.

À 600 et 650°C, l'austénite est entièrement transformée à l'issue des maintiens isothermes et on peut comparer les fractions de phases avec celles de l'équilibre thermodynamique (tableau III.6) pour les aciers enrichis en azote et en carbone+azote. Pour ce dernier, la fraction de cémentite mesurée en fin de transformation est très proche de celle prédite par l'équilibre. De plus grandes différences sont observées pour l'acier enrichi en azote du fait des faibles quantités de carbures, très proches de la limite de quantification par affinement Rietveld. Les fractions de nitrures CrN mesurées sont inférieures à l'équilibre pour tous les cas considérés. Pour l'acier enrichi en azote, ces différences diminuent lorsque la température de transformation augmente. Cette observation peut être attribuée à une diffusion plus

T_{iso} (°C)	Temps (s)	$\%_m C$ ($\pm 0,04\%$)	$\%_m N^\gamma$ ($\pm 0,07\%$)	f_{CrN} ($\%_m$)		f_{Fe_3C} ($\%_m$)		f_γ ($\%_m$)	
				mes. ($\pm 0,1\%$)	eq. ($TCFe7$)	mes. ($\pm 0,1\%$)	eq. ($TCFe7$)	mes. ($\pm 0,1\%$)	eq. ($TCFe7$)
700	5900	0,13	0,39	1,4	1,83	$>0^*$	0	0,84	18,7
650	3180	0,13	0,39	1,3	1,99	$>0^*$	1,5	0,26	0
600	1440	0,13	0,39	1,1	2,01	$>0^*$	1,5	0	0
600	1160	0,68	0,31	0,9	1,74	9,0	9,4	0	0

* Pour ces essais, les pics de diffraction de cémentite ont pu être discernés mais la fraction massique de carbures n'a pas pu être quantifiée.

Tab. III.6: Fractions de CrN et de cémentite formés aux cours de transformations isothermes dans le domaine haute température d'aciers enrichis en azote et en carbone+azote et mesurées par DRXHE (mes.) et fractions d'austénite non transformées. Comparaisons aux valeurs d'équilibre (eq.) calculées par le logiciel ThermoCalc® (base de données TCFe7).

rapide du chrome à haute température ainsi qu'aux temps de maintien plus longs aux plus hautes températures.

Par conséquent, un temps plus long est nécessaire pour atteindre la fraction d'équilibre de nitrures CrN que pour la ferrite et la cémentite, malgré les distances de diffusion plus courtes. Une explication peut provenir du fait que la ferrite et la cémentite peuvent se former avec une partition partielle voire nulle des éléments d'alliages substitutionnels. En revanche, les nitrures CrN ne peuvent se former sans partition du chrome. En effet, une très faible quantité de chrome est substituée par d'autres éléments d'alliages (Fe notamment). Cette quantité n'a pas été mesurée dans les CrN platelets mais elle est inférieure à $10\%_{at}$ au sein des nitrures formés à haute température pendant le traitement d'enrichissement. L'ordre de grandeur du temps nécessaire au chrome pour diffuser de la ferrite vers les nitrures est estimé à 1200 s pour un maintien à $650^\circ C$.

Pour l'acier enrichi en azote et transformé à $700^\circ C$, les calculs thermodynamiques prédisent l'absence de cémentite et une quantité d'austénite non transformée significative ($18,7\%_m$). La température de $700^\circ C$ est en effet bien supérieure à la température A_1 de cet acier ($683^\circ C$).

La quantité de CrN platelets précipités dans la ferrite au cours des maintiens isothermes est supérieure à celle prédite par la thermodynamique. Les grains de ferrite en cours de croissance devraient rejeter l'azote dans l'austénite se transformant alors qu'une grande quantité d'azote est nécessaire pour former les nitrures en platelets (cf figure III.27). Par exemple, la quantité de nitrure formée lors du maintien isotherme à $600^\circ C$ pour l'acier enrichi en carbone+azote est de $0,35\%_m$. Pour former une telle quantité de nitrures, la fraction massique d'azote nécessaire est de $7,4 \cdot 10^{-4}$. Si la ferrite croît en conditions d'équilibre à l'interface austénite/ferrite, la concentration de la ferrite en azote devrait être de $6,5 \cdot 10^{-5}$. Cette teneur est environ 10 fois trop faible. Par conséquent, il est difficile d'interpréter la précipitation des nitrures dans les grains ferritiques equiaxes sans supposer que l'azote est resté dans la ferrite. En revanche, la formation de perlite semble être accompagnée d'un rejet de l'azote compte tenu de l'absence de nitrures dans les lamelles de ferrite perlitique.

L'ensemble de ces observations permet d'apporter une interprétation du mécanisme de transformation isotherme à haute température des échantillons enrichis en azote :

- La première étape rapide des cinétiques correspond à la transformation ferritique avec une fraction d'austénite transformée élevée lors de cette étape. La période d'incubation

très courte ainsi que le faible diamètre des grains de ferrite suggèrent une germination plus dense et rapide de la phase ferritique que dans les aciers sans azote. Dans la gamme de composition des aciers enrichis en azote, cette germination plus facile masque les effets γ -gènes du carbone et de l'azote censés augmenter la période d'incubation, par rapport à l'acier de base. La vitesse de croissance de la ferrite dans l'austénite est censée diminuer également, selon une simulation de croissance diffusivité effectuée à l'aide du logiciel DICTRA[®]. La germination favorisée de la ferrite dans l'austénite est attribuée à la présence des nitrures CrN issus de l'enrichissement qui constituent des sites de germination hétérogène. La finesse des grains ferritiques s'explique par la distribution de ces nitrures CrN, localisés aussi bien aux joints qu'à l'intérieur des grains d'austénite (section II.5.4). Les nitrures CrN peuvent favoriser la germination de la ferrite en raison de trois principaux facteurs [135] :

- Effet des énergies d'interface : en supposant que la ferrite germe sur les nitrures CrN en relation d'orientation de Baker-Nutting (eq. III.5), nous estimons un degré de cohérence élevé entre les deux phases, d'après le faible désaccord paramétrique ($\sim 1,6\%$) déterminé à partir des mesures de paramètres de mailles en DRXHE. Des exemples tirés de la littérature [136, 135, 137] montrent par des calculs thermodynamiques que l'énergie d'interface ferrite/CrN¹ est largement inférieure à celle d'une interface austénite/ferrite ou MnS/ferrite.

- Effet d'une hétérogénéité chimique : la fraction de CrN inférieure à la valeur d'équilibre à l'issue du traitement d'enrichissement (cf tableau III.1) indique que les CrN étaient en train de croître. Cela implique un appauvrissement en chrome et en azote dans l'austénite à proximité des précipités, augmentant la force motrice de germination de la ferrite. Ce phénomène, d'abord mis en évidence pour la germination de perlite sur des inclusions de type MnS+VC [138] a été étendu au cas de la transformation ferritique par Furuhashi et al. [135].

- Effet de contraintes : des contraintes élastiques sont générées au refroidissement par la différence entre le coefficient de dilatation du CrN et de la matrice austénitique, plus élevé. L'accommodation plastique de la phase mère introduit des dislocations à proximité des nitrures [139], qui peuvent constituer des sites de germination pour la ferrite.

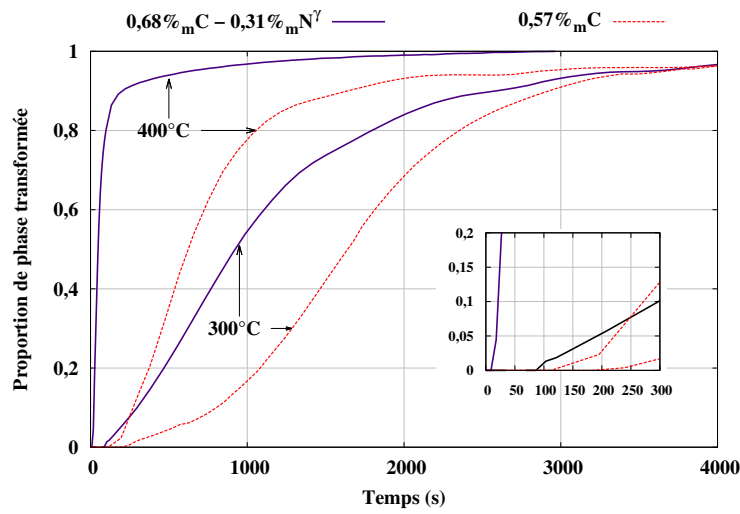
- Pendant la deuxième étape plus lente de la cinétique isotherme dans les aciers enrichis en azote, la transformation ferritique se poursuit. Il reste à établir l'origine du ralentissement (germination, soft impingement, changement de mode de croissance sans/avec partition, ...), ainsi que l'absence de deuxième étape pour les aciers de type C+N. Il reste aussi à établir expérimentalement pour les deux types d'aciers la chronologie de la précipitation des CrN en plaquettes et de la cémentite. Cette dernière se forme vraisemblablement davantage en fin de transformation, lorsque l'austénite devient sursaturée par le carbone rejeté par la ferrite. Concernant les CrN platelets, des observations ultérieures en MET sur un traitement interrompu à la fin de la première étape ont été effectuées. Celles-ci ont montré une précipitation déjà intense des CrN en plaquettes au sein des grains de ferrite. Enfin, les CrN issus du traitement d'enrichissement à haute température croissent probablement au cours des maintiens isothermes.

1. Étude de la précipitation de la ferrite sur des précipités de type VC et VN. Les auteurs précisent que ces observations sont transposables pour toute la famille de composé $M(C,N)$ ($M=V,Cr,Ti,Nb,\dots$) présentant la même structure cristallographique (type NaCl).

III.3.4.b. Domaine bainitique ($T < 500^{\circ}\text{C}$)

Sur les éprouvettes d'acier enrichi en azote, les cinétiques de transformation isothermes à des températures inférieures à 500°C n'ont pas pu être caractérisées par dilatométrie, car la transformation ferritique a commencé pendant le refroidissement malgré la vitesse de refroidissement élevée ($\sim 50\text{-}60^{\circ}\text{C.s}^{-1}$) obtenue par soufflage d'hélium dans le DCR. Cela est dû à la faible période d'incubation dans le domaine haute température, discutée dans la partie précédente.

En revanche, sur les échantillons enrichis en carbone+azote, des essais ont pu être réalisés à 300 et 400°C grâce à la période d'incubation plus longue. Les courbes cinétiques correspondantes sont présentées à la figure III.29(a). La cinétique de transformation s'établit avec une période d'incubation plus courte ainsi qu'une cinétique plus rapide à 400 qu'à 300°C . La cinétique de transformation bainitique ralentit progressivement en fin de trans-



(a)

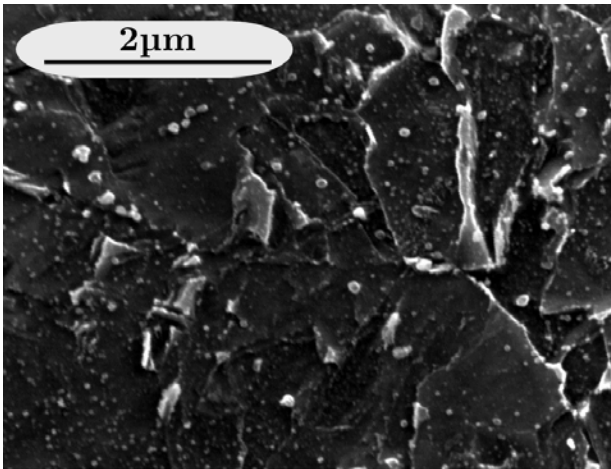
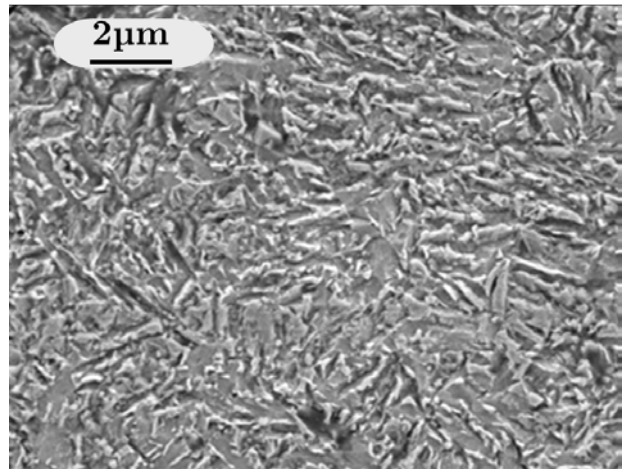
(b) 400°C (c) 300°C

Fig. III.29: Caractérisation des cinétiques isothermes dans le domaine bainitique de l'acier à $0,68\%_m\text{C}$ et $0,31\%_m\text{N}$. (a) Courbes cinétiques et comparaisons à l'acier à $0,57\%_m\text{C}$ (courbes rouges). Les valeurs de fractions transformées sont pondérées par rapport à la fin de la transformation, elles ne correspondent donc pas nécessairement à 100% d'austénite décomposée. (b-c) Observations au MEB des microstructures.

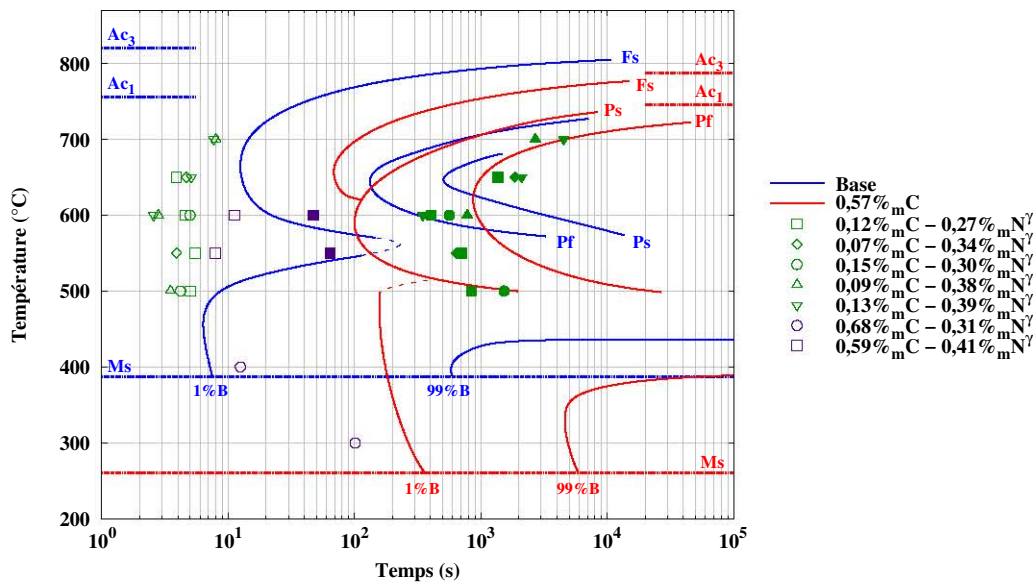


Fig. III.30: Points de transformation ($t_{1\%}$ et $t_{99\%}$) des aciers enrichis en azote et carbone+azote. Comparaisons aux diagrammes TTT de l'acier de base (courbes bleues) et l'acier à 0,57%_mC (courbes rouges).

formation comme cela a déjà été observé sur l'acier de base et l'acier enrichi en carbone. La transformation est incomplète aux deux températures (une fraction normalisée est représentée car les taux de martensite formés au refroidissement n'ont pas pu être quantifiés). Le refroidissement à l'azote liquide de l'échantillon transformé à 400°C a permis de mesurer une température Ms de -85°C. Cette faible valeur indique une stabilisation importante de l'austénite lors de la transformation bainitique.

Afin de mettre en évidence l'effet de l'azote, les courbes cinétiques sont comparées à celles de l'acier enrichi à 0,57%_mC (acier C), qui a la teneur en interstitiels la plus proche des aciers de type C+N. Pour les deux températures, la cinétique globale est plus rapide et l'incubation est plus courte pour l'acier enrichi en carbone+azote que pour l'acier enrichi en carbone malgré une plus forte teneur en interstitiels. L'effet "accélérateur" de l'azote est donc mis en évidence également pour la transformation bainitique, comme c'était le cas pour le domaine haute température. Cependant, les cinétiques demeurent plus lentes que celles obtenues sur l'acier de base, montrant que les interstitiels ont également l'effet attendu de ralentissement des cinétiques. La cinétique globale n'est pas simplement liée à la teneur en interstitiels γ -gènes, comme ce sera discuté plus avant à la section III.4.

Les microstructures associées aux maintiens dans le domaine bainitique (figures III.29(b) et III.29(c)) sont significativement différentes selon la température de maintien isotherme. A 400°C, la forme des unités de ferrite est mal définie (grains, lattes, ...) les précipités sont distingués aussi bien à l'intérieur qu'aux joints des unités de ferrite. Il peut s'agir aussi bien de cémentite formée durant la transformation que de nitrures issus de l'enrichissement. La microstructure est plus fine à 300°C, mais ses différentes caractéristiques sont difficilement identifiables sur une observation au MEB. Des analyses complémentaires ont été réalisées par MET et seront détaillées ultérieurement (section III.4.1.c)

III.3.4.c. Synthèse des essais

L'ensemble des essais de caractérisation par dilatométrie des cinétiques isothermes réalisés sur les éprouvettes enrichies en azote et carbone+azote est synthétisé dans le diagramme

$\%_m\text{C}$	$\%_m\text{N}^\gamma$	T_{iso} ($^\circ\text{C}$)	HV 300g. ($\pm 20\text{HV}$)
0,12	0,27	650	248
		550	571
0,07	0,34	700	215
		650	275
		600	390
		550	487
0,09	0,38	700	261
		600	409
		500	517
0,09	0,43	600	441
		500	536
0,68	0,31	400	651
		300	684
0,59	0,41	600	568
		550	593

Tab. III.7: Mesures des duretés des microstructures formées lors de maintiens isothermes sur les aciers enrichis en azote et carbone+azote.

TTT en figure III.30. Pour les aciers enrichis en azote et dans le domaine haute température, les courbes TTT ont une forme en C, bien mise en évidence (malgré les compositions différentes entre les échantillons). Par ailleurs, les cinétiques de ces mêmes aciers sont relativement proches. Pour les aciers enrichis en carbone+azote, l'incubation plus lente, mais la cinétique plus rapide est mise en évidence. À titre de comparaison, les diagrammes TTT obtenus pour l'acier de base et l'acier à 0,57%_mC ont été superposés. L'incubation plus courte dans les aciers enrichis en azote est bien visible dans le domaine haute température. Le temps de fin de transformation est plus difficile à comparer en raison de la cinétique en deux temps dans les aciers enrichis en azote. Pour les aciers enrichis en carbone+azote, les cinétiques sont plus rapides que pour l'acier à 0,57%_mC aussi bien dans le domaine haute température que dans le domaine bainitique, malgré la plus forte teneur en interstitiels.

Le tableau III.7 indique les duretés des microstructures formées lors de maintiens isothermes sur les échantillons enrichis en azote et carbone+azote et la figure III.31 montre l'ensemble des résultats de duretés y compris ceux de l'acier de base et ceux de l'acier enrichi en carbone.

D'une manière générale, les microstructures formées à haute température ($500 < T_{iso}$ ($^\circ\text{C}$) < 700) présentent des duretés plus élevées d'environ 100 HV par rapport à l'acier de base et parfois même à l'acier enrichi à 0,57%_mC. L'effet de diminution de dureté due à la perte de carbone des échantillons enrichis en azote est donc largement compensé par la précipitation des nitrures de chrome platelets dont la cohérence induit un fort pouvoir durcissant [140, 11, 141]. Par ailleurs il a été vu que les nitrures de chrome issus de l'enrichissement avaient probablement pour effet de réduire la taille des grains de ferrite.

Pour les aciers enrichis en carbone+azote, la dureté des structures formées dans le domaine haute température est encore plus élevée, des valeurs supérieures par exemple à celles associées à la bainite inférieure de l'acier enrichi à 0,57%_mC sont atteintes. Dans le domaine bainitique, l'acier enrichi en C+N révèle comme attendu des duretés élevées, supérieures à 650 HV, contre par exemple 373 HV pour l'acier de base à 400 $^\circ\text{C}$ et 522 HV pour l'acier à 0,57%_mC à 300 $^\circ\text{C}$.

III.4. Suivi *in situ* de la transformation bainitique isotherme

Les campagnes d'essais de suivi des cinétiques par DRXHE se sont focalisées sur les transformations dans le domaine bainitique. À partir des diffractogrammes obtenus par l'intégration de l'ensemble des anneaux de Debye et Scherrer enregistrés lors des traitements, les fractions massiques ainsi que les paramètres de maille des phases présentes ont pu être quantifiés en utilisant la méthode de Rietveld (cf chapitre I). Dans un premier temps, les évolutions de fraction de phases seront analysées lors de maintiens isothermes à 450, 400 et 300°C au sein d'éprouvettes contenant différents teneurs en carbone et en azote puis, les évolutions des paramètres de maille de la ferrite et de l'austénite seront analysées et les mécanismes de transformation seront discutés.

III.4.1. Évolution des fractions de phases

III.4.1.a. Acier de base

Les évolutions de fractions de ferrite et d'austénite lors de maintiens isothermes à 400 et 450°C sont présentées à la figure III.32(a). Du fait de sa faible teneur en carbone ainsi que de la vitesse de refroidissement relativement faible ($40^{\circ}\text{C.s}^{-1}$), la décomposition de l'austénite démarre lors du refroidissement avant d'atteindre le palier isotherme pour atteindre 3 et 17%_m de ferrite en début de maintien isotherme à 450 et 400°C respectivement. Pour les deux températures étudiées, la transformation est rapide dans un premier temps, puis ralentit lorsque le taux de ferrite formée atteint environ 85%_m à 400°C et 70%_m à 450°C. L'ensemble des temps caractéristiques ainsi que les taux de transformation sont en excellent accord avec ceux déterminés par dilatométrie (voir le diagramme TTT à la figure III.14). La précipitation de la cémentite est détectable à partir de 40 secondes de maintien pour les deux essais (correspondant à un taux de ferrite formé de 70%) comme l'illustrent les diffractogrammes présentés à la figure III.32(b) issus de l'essai à 400°C. Cependant, la faible intensité des pics de diffraction (due à une faible teneur et/ou à une précipitation trop fine) de la structure orthorhombique des précipités induit de trop grandes erreurs sur la quan-

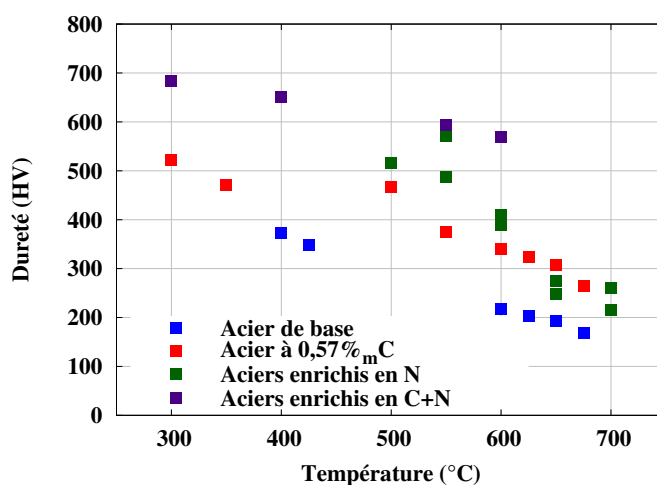


Fig. III.31: Dureté des microstructures en fonction de la température de transformation isotherme pour l'ensemble des aciers. Pour les aciers contenant de l'azote, les duretés présentées correspondent à la valeur moyenne des essais réalisés sur les échantillons de composition différente. Les maintiens ayant conduit à une transformation incomplète ne sont pas représentés.

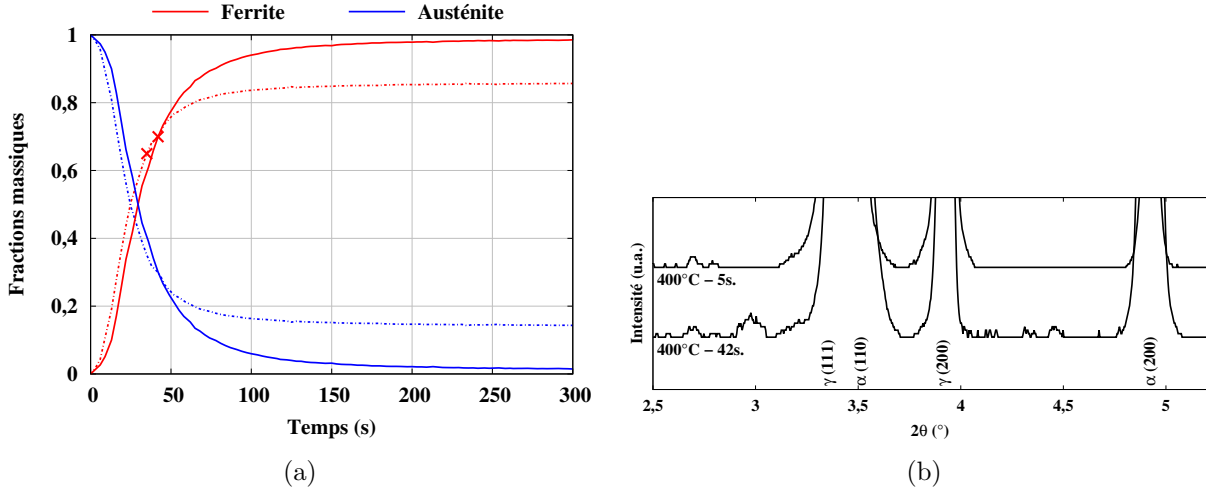


Fig. III.32: Suivi in situ de la transformation bainitique isotherme sur l'acier de base.

(a) Évolutions des fractions de ferrite et d'austénite lors d'essais de maintiens isothermes à 400 (courbes pleines) et 450°C (courbes en pointillés). Les croix correspondent aux instants de début de détection de la cémentite.

(b) Diffractogrammes obtenus après 5 et 42s de maintien lors de l'essai à 400°C, les pics à 2,65 et 2,75° correspondent au platine du thermocouple. Les autres pics non indexés correspondent à la cémentite.

tification par analyse Rietveld. Le suivi de la fraction de cémentite au cours du temps n'a donc pas pu être obtenu pour ces essais. L'essai permet cependant d'établir la chronologie de la formation des phases : la formation de ferrite précède celle de cémentite.

Pour mener des comparaisons entre les cinétiques obtenues par analyses Rietveld et par dilatométrie, les courbes de dilatation ont été calculées à partir des fractions et paramètres de mailles de chacune des phases. La variation de volume d'une éprouvette peut être calculée à partir des résultats de DRXHE selon la relation [105] :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1}{3} \cdot \frac{V_t - V_0}{V_0} \quad \text{et} \quad V_t = \sum_i x_i \cdot \frac{v_i^e}{Z_i} \quad (\text{III.6})$$

Avec : V_t : Volume de l'échantillon à un instant quelconque (t).

V_0 : Volume de l'échantillon au premier instant¹.

x_i : Fraction atomique de la phase i.

v_i^e : Volume molaire de la maille élémentaire de la phase i (obtenu à partir des paramètres de maille).

Z_i : Nombre d'atomes par maille de la phase i.

La comparaison entre les changements de volume obtenus par dilatométrie (DCR) et calculé à partir des résultats de DRXHE lors d'un maintien isotherme à 400°C est présentée à la figure III.33(a). Comme cela a déjà été observé pour des transformations bainitiques sans carbures [15], des écarts significatifs sur l'amplitude de déformation lors de la transformation bainitique sont observés. Ces écarts peuvent être attribués à la force exercée par la tige de quartz mobile sur l'échantillon lors des essais dilatométriques. Pour comparer les ré-

1. Dans le cas idéal d'un refroidissement infiniment rapide, ce volume correspond à un état 100% austénitique. Il a cependant été remarqué que les transformations de phases démarrent parfois lors du refroidissement, il faut alors nécessairement prendre en compte les phases ainsi formées lors du calcul du volume initial.

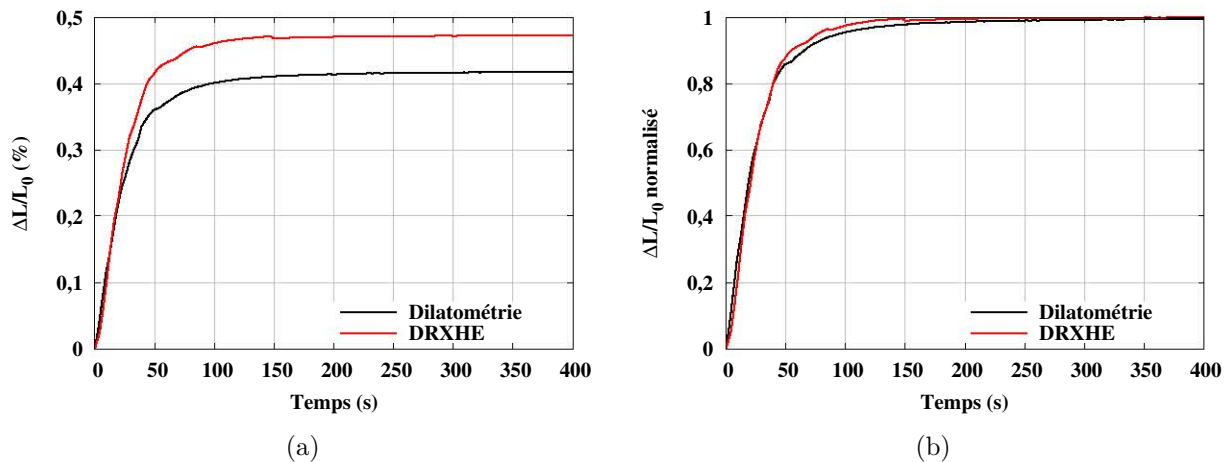


Fig. III.33: Comparaison du comportement dimensionnel absolu (a) et normalisé (b) obtenu par dilatométrie et DRXHE (équation III.6) au cours d'un maintien isotherme à 400°C pour l'acier de base.

sultats d'un point de vue cinétique, les comportements dimensionnels obtenus par les deux méthodes ont été normalisés (figure III.33(b)). La comparaison des courbes normalisées révèle une excellente adéquation entre les deux techniques de caractérisation.

III.4.1.b. Acier enrichi en carbone (0,57%_mC)

Les évolutions des fractions de phases (ferrite, cémentite et austénite) lors de maintiens isothermes à 450 et 400°C sont présentées à la figure III.34. Les deux essais conduisent à une transformation incomplète de l'austénite dont la fraction se stabilise à 45,6%_m pour l'essai à 450°C et à 4,8%_m pour l'essai à 400°C après 1 heure de maintien. Lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante, une partie de l'austénite restante se transforme en martensite. Les quantités d'austénite résiduelle obtenues après retour à l'ambiante sont respectivement de 10,2 et 1,9%_m pour les essais à 450 et 400°C. Étant donnée la quantité élevée

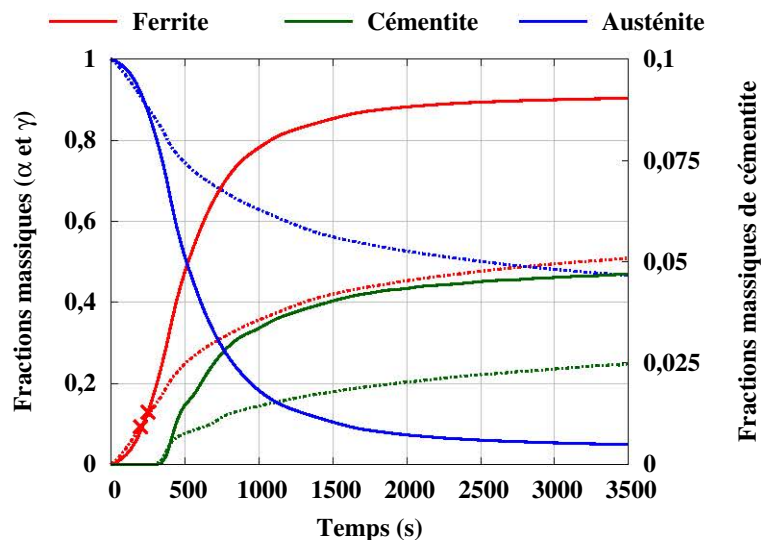


Fig. III.34: Suivi in situ de la transformation bainitique isotherme sur l'acier à 0,57%_mC : évolutions des fractions de ferrite, de cémentite et d'austénite à 400°C (courbes pleines) et 450°C (courbes en pointillés). Les croix correspondent aux instants de début de détection de la cémentite.

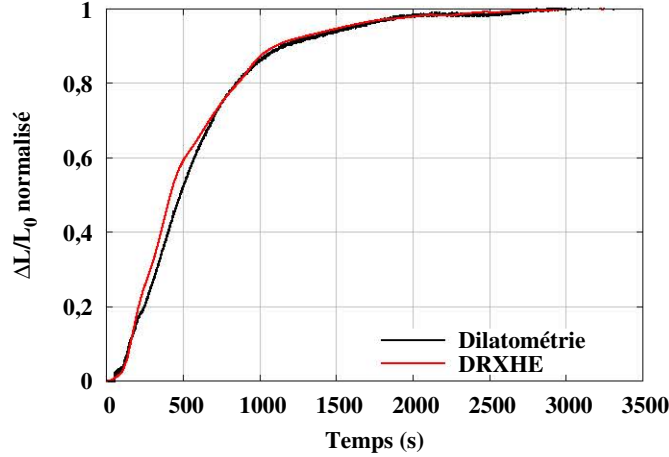


Fig. III.35: Comparaison du comportement dimensionnel normalisé obtenu par dilatométrie et DRXHE (équation III.6) au cours d'un maintien isotherme à 400°C pour l'acier à $0,57\%_m\text{C}$.

de cémentite, sa fraction massique a pu être quantifiée. Sa précipitation commence pour des temps de maintien proches pour les deux essais (entre 360 et 390s). Un examen visuel des diffractogrammes permet cependant de déterminer que la cémentite apparaît après un temps de maintien de 220 s (sans que les teneurs soient quantifiables par analyse Rietveld) lors de l'essai à 400°C . À 450°C , elle précipite légèrement plus tard après 250 s de maintien. Comme pour l'acier de base, le taux de ferrite alors déjà formée est élevé ($34,4$ et $19,5\%_m$ respectivement pour 450 et 400°C). La formation de ferrite précède donc celle de cémentite. Grâce à la quantification du taux de cémentite, il est possible de remarquer que la cinétique plus lente de décomposition de l'austénite à 450°C se traduit par une cinétique plus lente non seulement pour la ferrite, mais aussi pour la cémentite. Ce ralentissement est dû à la force motrice plus faible liée à l'écart de la température de maintien à la température Bs (500°C).

Comme pour l'acier de base, le comportement dimensionnel de l'éprouvette lors du maintien à 400°C (équation III.6) a été calculé. La comparaison avec le signal dilatométrique (figure III.35) montre encore une fois une bonne adéquation entre les deux courbes. Cette bonne adéquation a également été observée pour le maintien à 450°C .

III.4.1.c. Aciers enrichis en azote et carbone+azote

Les figures III.36(a) et III.36(b) montrent les évolutions des fractions de ferrite, d'austénite, de cémentite et de CrN lors de maintiens à 400°C d'éprouvettes enrichies en azote ($0,12\%_m\text{C} - 0,26\%_m\text{N}^\gamma$) et carbone+azote ($0,65\%_m\text{C} - 0,25\%_m\text{N}^\gamma$). Pour les deux aciers, la cinétique globale de formation de la ferrite présente une première étape rapide caractérisée par la formation d'une fraction d'environ $75\%_m$, puis la transformation ralentit à environ $85\%_m$ à l'issue des 2 heures de maintien isotherme. La précipitation de cémentite et la formation de nitrures de chrome montrent aussi une première phase rapide puis un ralentissement. Le suivi *in situ* permet d'établir la chronologie d'apparition des phases. La précipitation de cémentite démarre après qu'une fraction massique significative de ferrite se soit formée : $80,6\%_m$ pour l'acier enrichi en azote et $57,6\%_m$ pour l'acier enrichi en carbone+azote. La cémentite est par ailleurs détectée, sans pouvoir être quantifiée à partir de 357 et 105 s respectivement pour les aciers enrichis en azote et en carbone+azote. L'augmentation du taux de CrN précède la précipitation de cémentite dans l'échantillon enrichi en azote et elle est concomitante dans l'échantillon carbone+azote. Cette augmentation peut être due à la

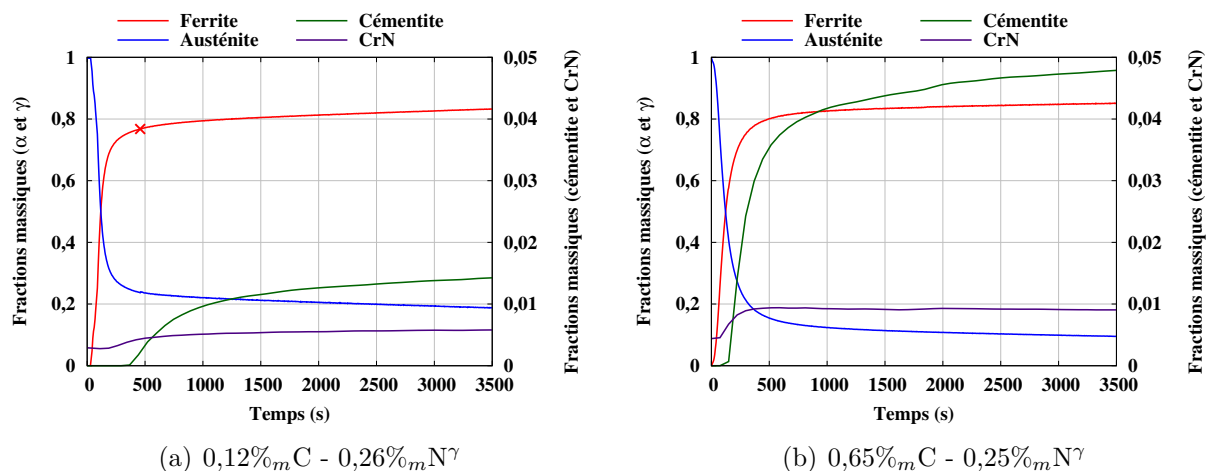


Fig. III.36: Suivi in situ de la transformation bainitique à 400°C de l'acier enrichi en azote (a) et en carbone+azote (b) : évolutions des fractions de ferrite (α), de cémentite de CrN et d'austénite (γ). Les croix correspondent aux instants de début de détection de la cémentite

croissance des précipités CrN déjà formés pendant l'enrichissement à haute température, ou également à la formation de nouveaux précipités. Des observations microstructurales en MET couplées à des analyses EDS ont été réalisées à l'issue d'un maintien isotherme à 400°C (figure III.37). La présence de précipités CrN, d'un diamètre moyen de 50 nm, distribués au sein des lattes de ferrite bainitique est remarquée. Ceux-ci ont été caractérisés par leur composition chimique sur les cartographies EDS et par diffraction des électrons qui a confirmé leur structure de type NaCl. L'absence de relation d'orientation avec la ferrite, la géométrie sphérique des CrN ainsi que des observations ultérieures en MET [126] mènent à conclure que ces précipités sont issus du traitement d'enrichissement à haute température. L'augmentation du taux de CrN peut donc être due à la croissance de ces précipités et à la germination de nouveaux précipités. Enfin les évolutions de taux de CrN et de cémentite proches dans le temps suggèrent un rôle des CrN sur la précipitation de la cémentite. Il n'a cependant pas été possible de le vérifier par observations en MET.

Le refroidissement suivant les maintiens isothermes conduit à la transformation de 1 et de $0,6\%$ d'austénite en martensite pour les aciers enrichis en azote et en carbone+azote respectivement, prouvant une stabilisation importante de l'austénite après deux heures de maintien à 400°C . Les quantités d'austénite résiduelle obtenues après trempe ($9,8\%$ et

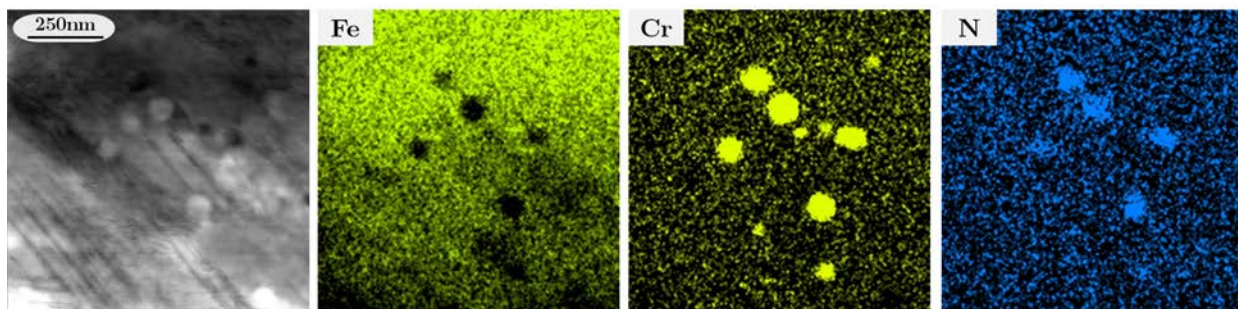


Fig. III.37: Observation par microscopie électronique en transmission de l'acier enrichi en azote après transformation isotherme à 400°C et visualisation des nitrures de chrome CrN au sein de la matrice ferritique par cartographies EDS.

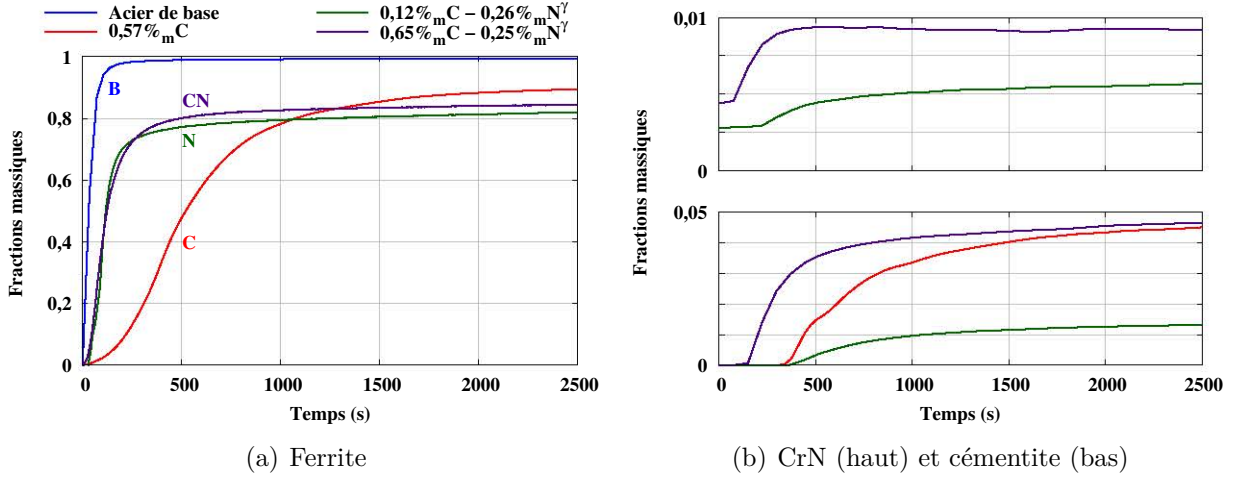


Fig. III.38: Comparaisons des cinétiques de transformation bainitique à 400°C pour les différentes compositions en carbone et en azote. B : acier de base, C : acier enrichi en carbone, N : acier enrichi en azote et CN : acier enrichi en carbone+azote.

6,9%_m) sont supérieures à celles obtenues lors des essais présentés précédemment sur les aciers ne contenant pas d'azote.

III.4.1.d. Comparaison des cinétiques

Les évolutions des fractions de phases pour les aciers de base, enrichi en carbone, en azote et en carbone+azote lors d'une transformation à 400°C sont tracées à la figure III.38. Concernant la ferrite bainitique, l'acier de base présente la cinétique la plus rapide du fait de son faible taux d'interstitiels. L'acier enrichi en carbone présente une cinétique de transformation plus lente, comme attendu du fait de la stabilisation de l'austénite par le carbone. Les cinétiques de formation de ferrite bainitique au sein des échantillons enrichis en azote et carbone+azote sont quasi-similaires, malgré une teneur en carbone très différente. Elles sont intermédiaires entre l'acier de base et l'acier enrichi en carbone. Il est intéressant de remarquer que la cinétique est plus rapide dans l'acier enrichi en carbone+azote que dans l'acier enrichi en carbone, malgré une teneur en interstitiels plus importante. Ainsi, lorsque l'acier contient de l'azote, la cinétique de transformation bainitique n'est pas simplement reliée à la teneur en interstitiels. Ce résultat met probablement en évidence une accélération de la cinétique de ferrite bainitique par les précipités CrN, d'autant plus que l'acier enrichi en carbone+azote est celui qui en contient la fraction massique la plus élevée. Les mécanismes de cette accélération seraient les mêmes que ceux discutés précédemment pour les transformations à haute température (section III.3.4.a). D'autres analyses notamment microstructurales seraient nécessaires pour le confirmer.

Nos résultats montrent que la formation de ferrite bainitique précède celle de la cémentite quelle que soit la composition de l'acier. Le taux de ferrite à partir duquel la précipitation de cémentite est détectée est donné dans le tableau III.8 : il est plus élevé pour les aciers les moins riches en carbone. Ce taux de ferrite est plus faible pour les aciers les plus enrichis en carbone. Pour les échantillons enrichis en carbone, en azote et en carbone+azote, la fraction massique de cémentite en fin de maintien isotherme s'élève à 4,8 ; 0,9 et 5,1%_m respectivement. Ces taux sont inférieurs à ceux calculés à l'équilibre qui sont de 8,5 ; 1,8 et 9,7%_m respectivement. Ceci peut être lié au fait que la précipitation de cémentite n'est pas achevée à l'issue des maintiens isothermes, au vu de l'allure des courbes cinétiques. De plus certains précipités de cémentite sont peut-être trop fins pour être détectés par DRXHE.

$\%_m\text{C}$	$\%_m\text{N}^\gamma$	Première détection		Première quantification		Croissance ou formation	
		de cémentite		de cémentite		de nouveaux CrN	
		t (s)	f_{α_b} ($\%_m$)	t (s)	f_{α_b} ($\%_m$)	t (s)	f_{α_b} ($\%_m$)
0,246	0	40	65	-	-	-	-
0,57	0	220	10	400	34	-	-
0,12	0,26	457	76	486	77	250	73
0,65	0,25	105	42	148	57	150	58

Tab. III.8: *Résumé des séquences de précipitation lors de transformations bainitiques à 400° C sur les aciers de base, enrichi en carbone, enrichi en azote et enrichi en carbone+azote.*

Comme évoqué au paragraphe précédent, la formation de CrN commence avant la précipitation de cémentite dans l'échantillon enrichi en azote et en même temps dans l'échantillon enrichi en carbone+azote. L'interprétation de ces chronologies de précipitation de CrN et Fe_3C est complexe car elles dépendent des forces motrices de germination pour chaque famille de précipités (CrN est plus stable que Fe_3C mais il faut tenir compte du fait que l'énergie élastique associée à la précipitation cohérente des CrN vient diminuer la force motrice), des énergies d'interface (plus faibles pour les CrN cohérents que pour la cémentite incohérente), de la vitesse de diffusion des éléments (notamment celle du Cr qui est plus faible que celles du carbone et de l'azote) ainsi que des interactions possibles entre précipitation de CrN et de cémentite (du fait notamment des variations de composition chimique de la matrice).

Il est également possible de mentionner les travaux de Park et Lee [142] qui montrent que des carbonitrides de niobium de structure identique aux CrN précipitent en fin de transformation bainitique après la formation de ferrite et de cémentite. Par ailleurs, lors de revenus de martensites à différents teneurs en carbone et azote [143], les auteurs ont observé la précipitation simultanée de carbures et de nitrures de transition suivie de la formation de cémentite.

III.4.2. Évolution des paramètres de maille

III.4.2.a. Évolution du paramètre de maille de la ferrite bainitique

Les évolutions du paramètre de maille moyen de la ferrite bainitique sont présentées en fonction du temps de maintien à 400°C (figure III.39(a)) et également en fonction de la fraction de ferrite bainitique formée (figure III.39(b)). Nous avons aussi indiqué sur les courbes le début de détection de la précipitation de cémentite. Les évolutions obtenues montrent une forte dépendance avec la composition en interstitiels de l'acier et peuvent être attribuées à des variations de composition chimique et également à des changements d'état de contraintes de la ferrite.

Les paramètres de maille a_{α_b} des échantillons d'acier de base et enrichi en carbone diminuent lors des premiers instants de la transformation bainitique (jusqu'à environ 15% de transformation) et restent ensuite constants jusqu'à la fin de la transformation pour l'acier enrichi en carbone et faiblement décroissants à partir de 70% de ferrite formée pour l'acier de base. La faible amplitude de variation du paramètre a_{α_b} , de l'ordre de quelques millièmes d'Ångström, est similaire à celles observées par différents auteurs [15, 144]. L'amplitude de l'évolution est plus grande pour l'acier enrichi en carbone. Cette diminution du paramètre a_{α_b} est souvent attribuée à une désaturation en carbone des lattes de ferrite se formant selon un mécanisme displacif [117, 145]. Un tel mécanisme expliquerait la diminution plus importante dans le cas de l'acier enrichi en carbone. Ces diminutions sont néanmoins plus faibles

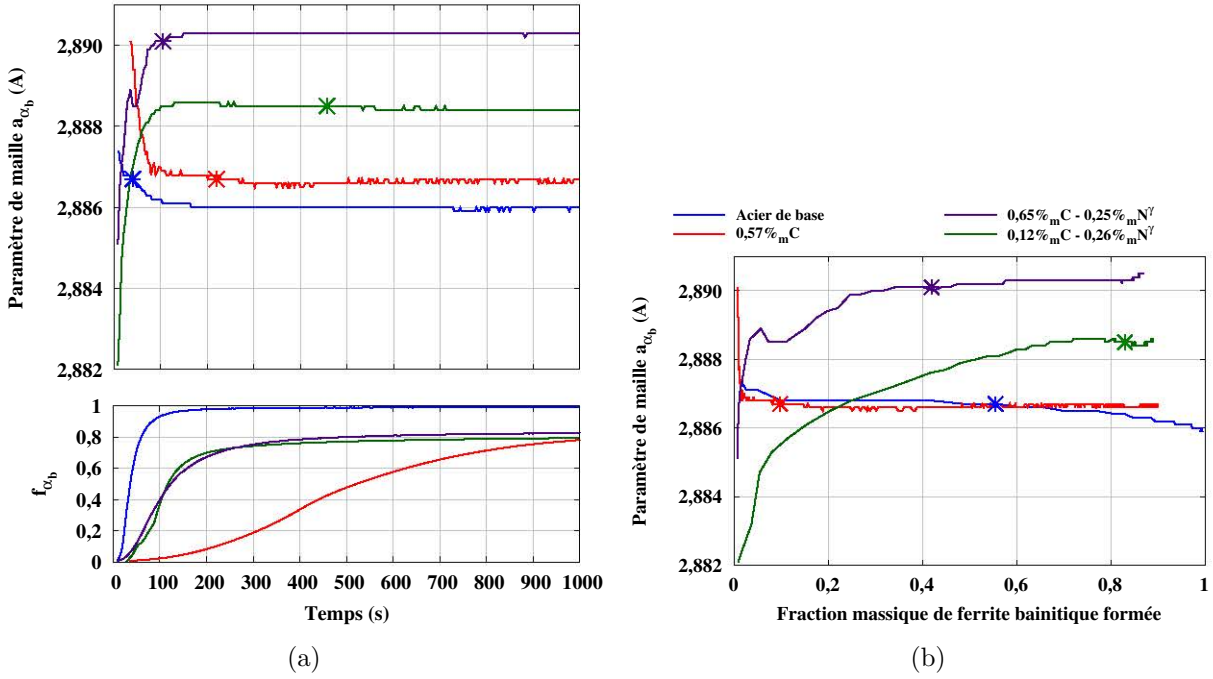


Fig. III.39: Évolutions du paramètre de maille de la ferrite bainitique (a_{α_b}) en fonction du temps de maintien (a) et de la fraction de ferrite formée (b) lors de maintiens isothermes à 400°C pour les différentes nuances d'acier étudiées. Les croix correspondent aux instants de début de détection de la cémentite.

que celles calculées si on suppose une désaturation complète [146], ce qui laisse suggérer un autre mécanisme lié aux contraintes internes par exemple. Étant donnée la précipitation rapide de la cémentite au sein de l'acier de base (à partir de 40 s de maintien environ), la décroissance de a_{α_b} peut en partie être attribuée au rejet du carbone depuis la ferrite sursaturée vers l'austénite mais également à la précipitation intralatte de cémentite comme nous l'avons observé par microscopie électronique (figure III.13(f)). Les contraintes internes sont supposées être de compression dans la ferrite bainitique en début de transformation. Ces dernières sont susceptibles de décroître lorsqu'il y a désaturation de la ferrite voire relaxation par déformation plastique. En revanche, pour l'échantillon enrichi en carbone, la précipitation de cémentite est détectée à partir de 220 s environ et la diminution de a_{α_b} peut donc être due uniquement au rejet du carbone dans la solution solide austénitique et aux effets de contraintes.

Les échantillons contenant de l'azote montrent quant à eux un paramètre de maille de la phase ferritique croissant tout au long de la transformation. Une augmentation rapide de ce paramètre est observée lors des premiers instants de la transformation (jusqu'à environ 10% de ferrite bainitique formée). Puis, l'augmentation continue de manière plus lente jusqu'à environ 80% de ferrite formée. Le paramètre a_{α_b} de l'échantillon enrichi en carbone+azote est plus élevé que celui de l'échantillon enrichi en azote tout au long du maintien, cependant, l'amplitude globale des variations est similaire pour les deux échantillons. À ce jour, nous n'avons pas d'interprétation pour expliquer ces évolutions si ce n'est des effets de contraintes qui pourraient jouer un rôle prépondérant sur l'évolution de a_{α_b} .

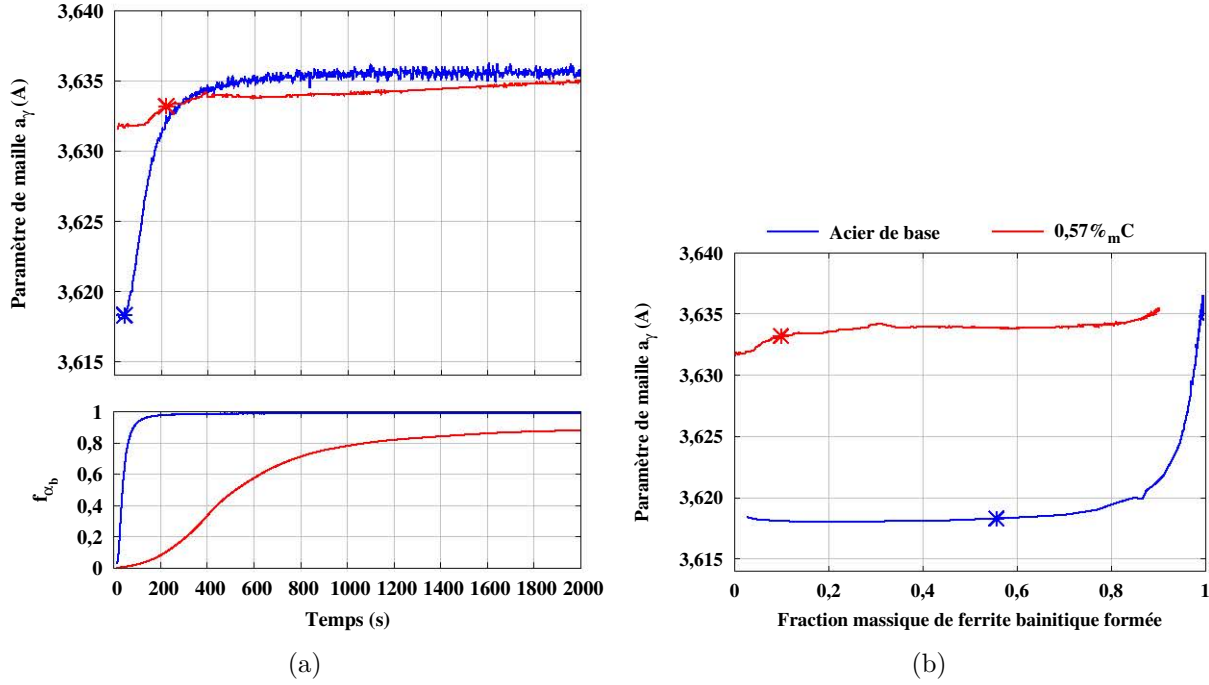


Fig. III.40: Évolution du paramètre de maille de la phase austénitique en fonction du temps (a) et de la fraction de ferrite formée (b) lors de maintiens isothermes à 400°C sur l'acier de base et l'acier enrichi à 0,57%_mC. Les points correspondent aux instants de début de détection de la cémentite.

III.4.2.b. Évolution du paramètre de maille de l'austénite

► Acier de base et acier enrichi en carbone

Le paramètre de maille a_γ augmente lors du maintien isotherme à 400°C pour l'acier de base et l'acier enrichi en carbone (figure III.40(a)). La valeur initiale supérieure dans l'échantillon enrichi à 0,57%_mC par rapport à l'acier de base est liée à la teneur supérieure en carbone au sein de la solution solide austénitique comme nous l'avons analysé précédemment (section III.2.2). Dans l'acier de base, a_γ reste sensiblement constant et ne commence à augmenter que lorsque le taux de ferrite bainitique atteint environ 75%. Dans l'acier enrichi en carbone, a_γ varie relativement peu. Le paramètre de maille augmente légèrement en début de transformation (avant la précipitation de cémentite) puis se stabilise. Une augmentation semble aussi s'amorcer lorsque le taux de ferrite atteint environ 80%, mais une durée de maintien isotherme supérieure à 2 h serait nécessaire pour le confirmer. Ainsi, le paramètre de maille de l'austénite ne semble être fortement affecté par la transformation bainitique que dans l'acier de base et en fin de transformation. Comme pour la ferrite, les variations de paramètre de maille moyen de l'austénite peuvent être liées à des variations de composition chimique (enrichissement) et à des variations de contraintes internes. À partir de données mécaniques (module de Young et limite d'élasticité) de l'austénite, la déformation élastique maximale de l'austénite est évaluée à environ 0,1% alors que la variation relative du paramètre de maille est de l'ordre de 0,4% (pour l'acier de base). L'effet mécanique ne peut donc à lui seul expliquer la variation du paramètre de maille de l'austénite lors de la transformation bainitique.

Pour l'acier de base, la faible variation du paramètre a_γ jusqu'à environ 60%_m de ferrite formée peut conduire à conclure qu'il n'y a pas d'enrichissement global en carbone de

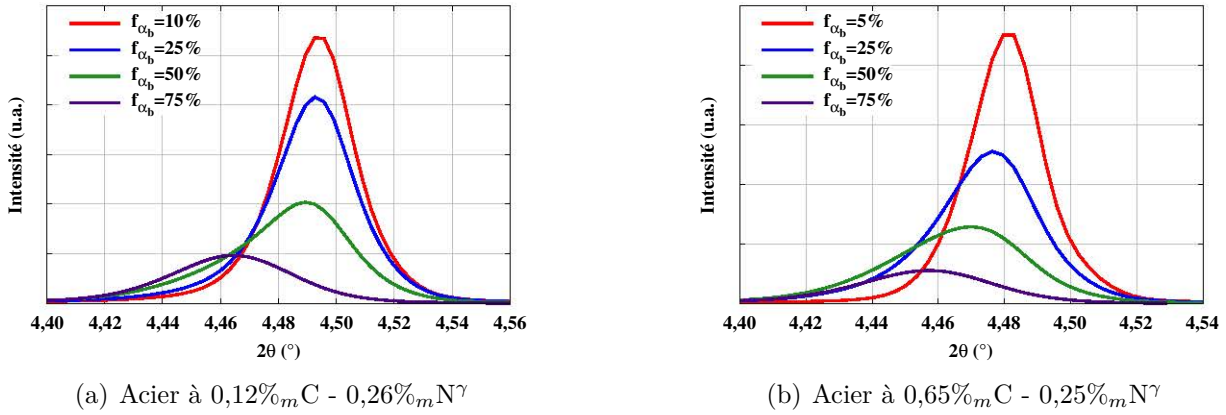


Fig. III.41: Diffractogrammes obtenus à différentes durées de maintien isotherme à 400° C centrés sur le pic de diffraction de la famille de plans {200} de la phase austénitique.

l'austénite dans ce domaine ; mais il pourrait y avoir précipitation de carbures dans la ferrite d'après la diminution de a_{α_b} (figure III.39(b)), bien que ces derniers ne soient pas détectés et malgré l'absence de variation du paramètre de maille de la ferrite (figure III.39). Lorsque la fraction de ferrite bainitique formée atteint 60%_m, une augmentation sensiblement linéaire est observée jusqu'à la fin de la transformation qui peut être associée à un enrichissement en carbone de l'austénite. Ceci est cohérent avec la faible diminution du paramètre de maille de la ferrite observée (figure III.39). Pour les taux de ferrite formés élevés on ne peut pas exclure des effets de contraintes internes.

Pour l'acier enrichi en carbone, le rejet du carbone depuis les lattes de ferrite bainitique vers l'austénite est supposé se dérouler durant les premiers stades de la transformation (jusqu'à 45%_m de ferrite) du fait de l'augmentation importante du paramètre a_γ . De plus, cette interprétation est cohérente avec la diminution de a_{α_b} (figure III.39). L'évolution de a_γ en fin de transformation peut être attribué à un enrichissement de l'austénite comme à des effets de contraintes.

► Aciers enrichis en azote et en carbone+azote

Lors de l'exploitation des diffractogrammes de ces essais, une modification de la forme des pics de diffraction de l'austénite est constatée comme l'illustre la figure III.41. Dans les premiers instants du maintien isotherme, les pics de diffraction sont symétriques et traduisent une bonne homogénéité de l'austénite initiale. Ensuite, un épaulement sur les

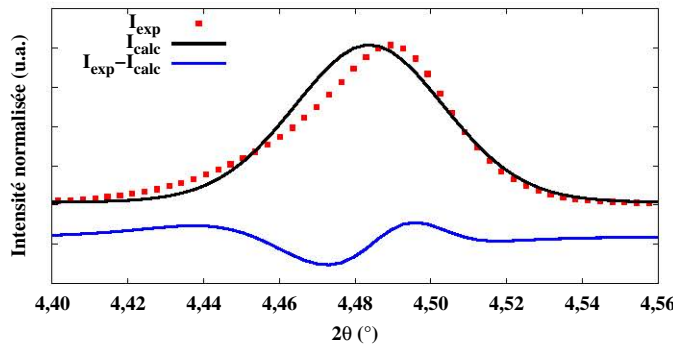


Fig. III.42: Exemple d'affinement Rietveld d'un pic de diffraction asymétrique de l'austénite (acier à 0,12%_mC et 0,26%_mN^γ, f_{α_b} = 50%).

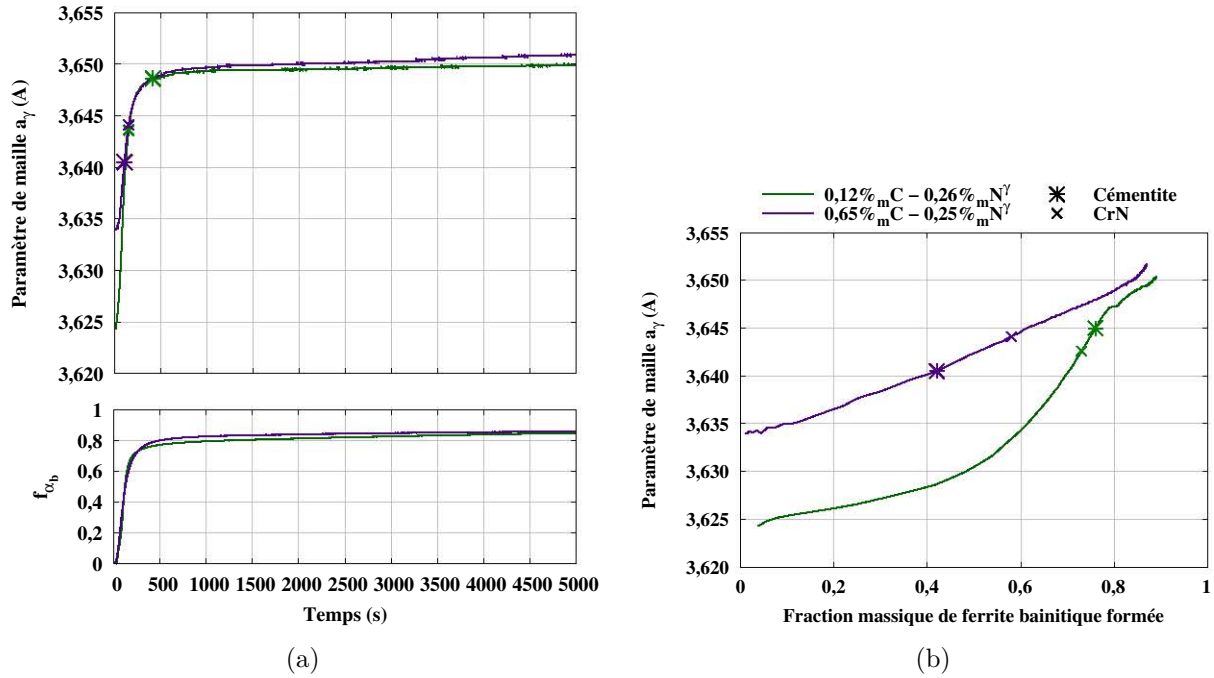


Fig. III.43: Évolution du paramètre de maille global de la phase austénitique en fonction du temps (a) et de la fraction de ferrite formée (b) lors de maintiens isothermes à 400°C sur les aciers enrichis en azote et en carbone+azote. Les points correspondent aux instants de début de détection de la cémentite et de formation du nitrure CrN.

pics d'austénite situés aux angles de diffraction plus faibles apparaît. Il faut noter que pour les aciers de base et enrichi en carbone (essais réalisés au synchrotron DESY), une telle asymétrie des pics de diffraction n'a pas été détectée. Cependant, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est systématiquement plus élevée pour ces essais, ce qui peut masquer une éventuelle asymétrie. Des pics de diffraction asymétriques ont déjà été observés dans la littérature [147, 144] pour des bainites sans carbures d'aciers au carbone. En suivant les analyses de ces auteurs, l'asymétrie que nous observons pourrait être attribuée à la présence de deux populations d'austénite avec des teneurs en éléments interstitiels différentes : la première, avec des teneurs en carbone et en azote élevées, est plus "stable" et localisée entre les lattes de ferrite bainitique et la seconde, de teneur en carbone et en azote plus faible, correspondant à l'austénite en cours de transformation¹.

Cependant, les effets de contraintes peuvent également être à l'origine de l'asymétrie observée. En déconvoluant les pics de diffraction austénitiques à l'aide de fonctions gaussiennes (voir paragraphe suivant), une déformation de la maille $\Delta a_\gamma/a_\gamma^0$ moyenne de 0,7% a été estimée. Il a été vu précédemment que la déformation élastique maximale de la maille austénitique par des effets de contraintes est évaluée à environ 0,1%. Il est alors possible de supposer que l'effet de la composition chimique sur le déplacement du pic d'austénite est prédominant sans toutefois exclure une influence des contraintes. Des analyses plus poussées des profils de raies de diffraction pourraient permettre de séparer et quantifier les effets chimiques des effets de contraintes [149].

L'analyse des diffractogrammes par affinement Rietveld selon la méthode utilisée (cf

1. Étant donnée la haute résolution des instruments utilisés lors des analyses synchrotron, il est possible que l'asymétrie des pics soit causée par de légères divergences dans l'alignement du système d'acquisition [148]. Cette hypothèse est peu probable car elle induirait une asymétrie constante et visible sur l'ensemble des pics de diffraction

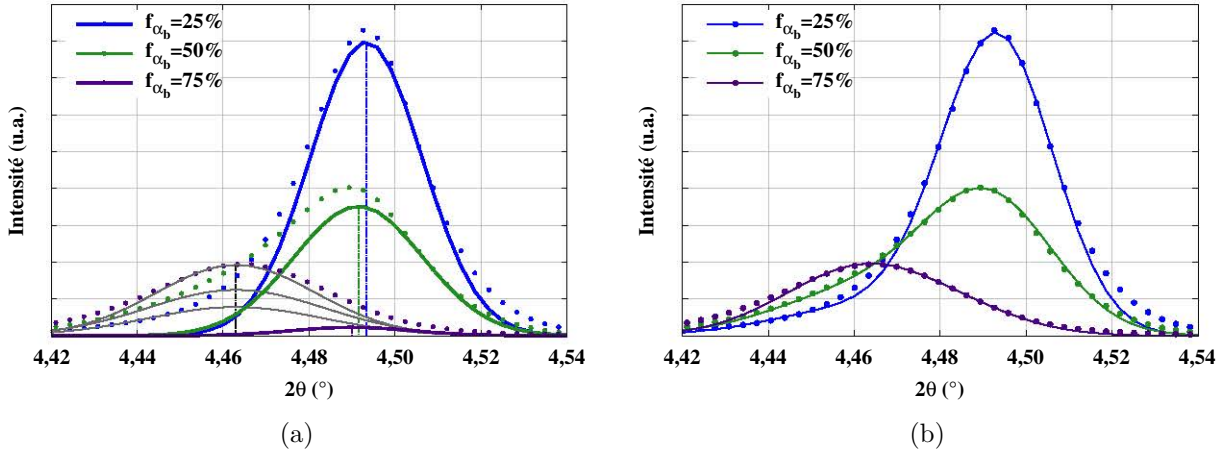


Fig. III.44: Méthode de déconvolution des pics de diffraction asymétriques de l'austénite (famille de plans $\{200\}$) lors de la transformation à 400°C de l'acier à $0,12\%_m\text{C}$ et $0,26\%_m\text{N}$. (a) Déconvolution du pic global au moyen de deux fonctions gaussiennes et (b) comparaison de la somme des deux fonctions déterminées avec les points expérimentaux. Les points correspondent aux données expérimentales et les lignes aux fonctions d'ajustement.

chapitre II) ne permet pas de prendre en considération la présence de pics asymétriques. En effet, la fonction utilisée pour décrire la forme des pics de diffraction est symétrique. Dans un premier temps, nous avons néanmoins utilisé cet affinement dont une illustration est présentée à la figure III.42. Le paramètre de maille ainsi déterminé est alors intermédiaire entre celui des deux populations d'austénite. Il sera par la suite désigné par paramètre de maille global.

Comme précédemment, ce paramètre de maille global de l'austénite des aciers enrichis en azote et carbone+azote est présenté en fonction du temps (figure III.43(a)) et de la fraction massique de ferrite bainitique formée (figure III.43(b)) et les temps de début de détection de formation des précipités CrN et Fe_3C sont indiqués. Comme attendu le paramètre de maille initial pour l'acier enrichi en carbone+azote est plus élevé que pour l'acier enrichi en azote. Pour les deux aciers, une augmentation rapide du paramètre de maille est observée, elle est associée à la phase rapide de la cinétique ferritique (cf figure III.39(a)) et pourrait être liée à un enrichissement de l'austénite. Le paramètre de maille se stabilise par la suite. Pour l'acier enrichi en carbone+azote, une évolution linéaire du paramètre a_γ avec l'avancée de la transformation (jusqu'à $80\%_m$ de ferrite formée) est mise en évidence (figure III.43(b)) alors que pour l'acier enrichi en azote un changement de pente a lieu vers $45\%_m$ de ferrite formée. Il semble important de rappeler que pour l'acier enrichi en azote, la formation de CrN a été détectée aux environs de $73\%_m$ de ferrite formée. Pour l'acier enrichi en carbone+azote, les précipitations de Fe_3C et de CrN se situent à $42\%_m$ et $58\%_m$ de ferrite formée respectivement. Comme précédemment, ces évolutions de paramètres de maille sont très complexes à interpréter du fait qu'elles sont liées à la fois à l'enrichissement de l'austénite en interstitiels, à la précipitation et au développement de contraintes internes au cours de la transformation de phases.

Dans un deuxième temps, une déconvolution manuelle des pics de diffraction asymétriques à partir de fonctions gaussiennes a été effectuée pour les aciers enrichis en azote et en carbone+azote pour différents taux de ferrite formés (correspondant à différents instants de la transformation) de manière à analyser séparément les deux populations d'austénite considérées alors comme deux phases indépendantes. La démarche adoptée, inspirée de celle

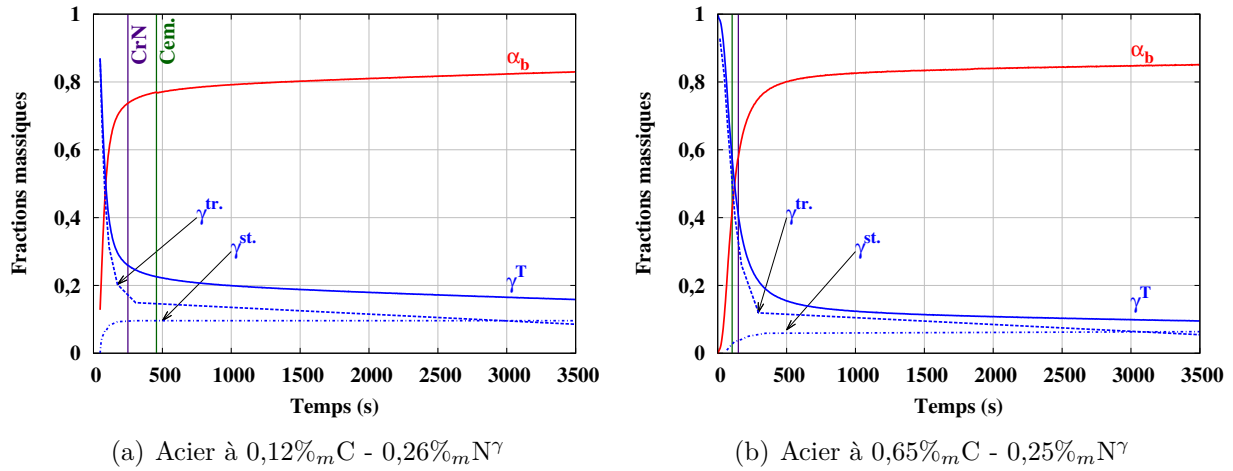


Fig. III.45: Évolutions des fractions massiques des deux populations d'austénite lors des maintiens isothermes à 400°C. γ^{tr} : austénite en cours de transformation ; γ^{st} : austénite stable ; γ^T : austénite globale. Superposition des instants de début de détection de la cémentite et de formation du nitrure CrN.

proposée par Babu et al.[150], se base sur l'analyse des pics de diffraction {200} de l'austénite et est illustrée en figure III.44(a) pour l'acier enrichi en azote :

- Tout d'abord, les paramètres géométriques (position et largeur à mi-hauteur) de la fonction gaussienne s'ajustant sur le pic de diffraction en fin de maintien isotherme sont déterminés. Les paramètres ainsi obtenus, relatifs à l'austénite "stable" car fortement chargée en carbone et en azote, sont considérés constants pour l'ensemble des diffractogrammes acquis lors du maintien isotherme.

- Pour les diffractogrammes acquis durant la transformation, il convient alors d'ajuster en intensité la fonction gaussienne précédente de manière à faire correspondre la fonction gaussienne relative à l'austénite stable avec les points expérimentaux. Le tracé des fonctions gaussiennes à différents instants de la transformation est présenté en gris en figure III.44(a) où la position constante du pic est illustrée par le trait interrompu vertical (les points correspondent au spectre expérimental).

- Les informations relatives à l'austénite en cours de transformation sont ensuite obtenues en ajustant une seconde fonction gaussienne sur le signal résiduel (après soustraction du pic ajusté précédemment au pic expérimental). Les distributions obtenues à différents instants de transformation sont représentées par les traits en couleurs sur la figure III.44(a). Un déplacement progressif du pic vers les bas angles est alors observé, signifiant que l'austénite en cours de transformation s'enrichit progressivement en éléments interstitiels.

- Le résultat final de la déconvolution obtenu en sommant les deux fonctions gaussiennes (figure III.44(b)) montre de très bonnes corrélations entre le signal expérimental et le signal calculé et ce, quel que soit le degré de transformation.

- Enfin, les fractions relatives de chacune des deux populations d'austénite sont obtenues en faisant le rapport entre les intégrales des deux fonctions gaussiennes ajustées.

L'évolution des fractions massiques des deux populations d'austénite en fonction du temps est comparée à celles des fractions de ferrite bainitique et d'austénite globale en figure III.45. L'apparition de l'austénite stable γ^{st} est directement liée à la formation de la ferrite bainitique, ce qui conforte l'hypothèse d'une stabilisation de l'austénite par le rejet du carbone et de l'azote des lattes de ferrite bainitique sursaturées lors de la transformation.

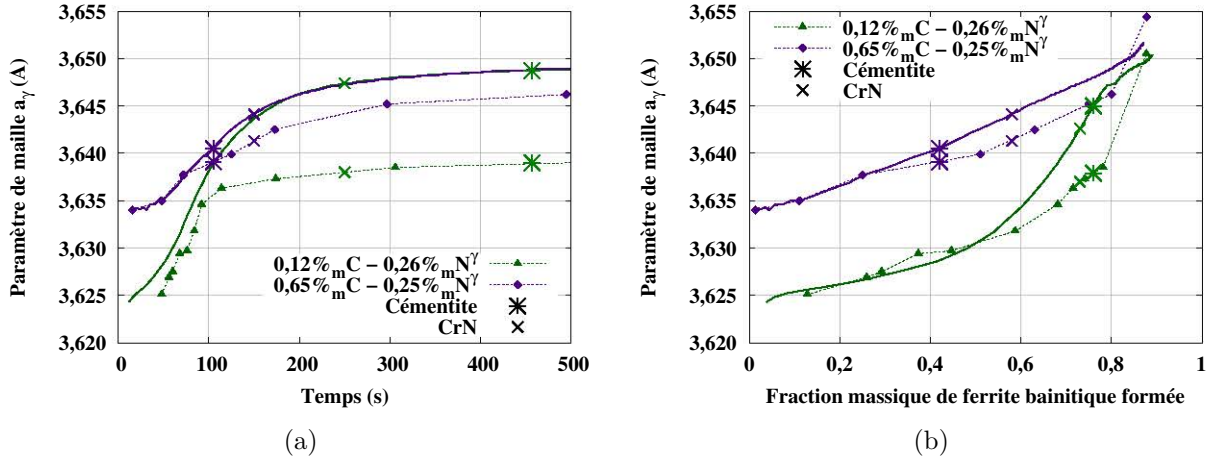


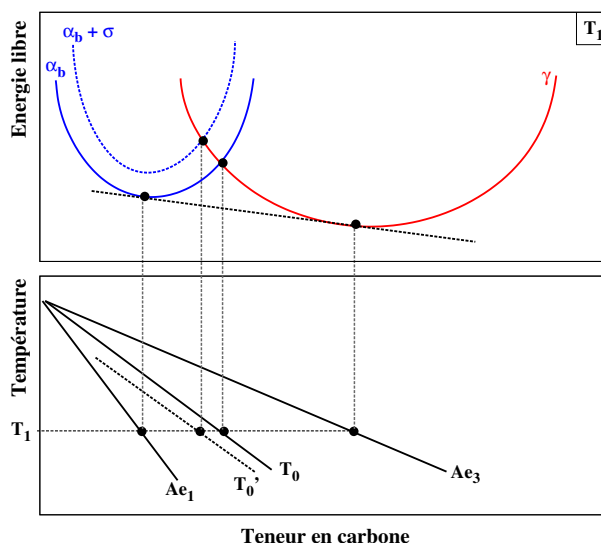
Fig. III.46: Évolution du paramètre de l'austénite en cours de transformation en fonction du temps (a) et en fonction de la fraction de ferrite bainitique formée (b) lors de la transformation bainitique à 400°C. Trait continu : paramètre de maille global. Trait pointillé : paramètre de γ^{tr} . Les points correspondent aux instants de début de détection de la cémentite et de formation du nitrure CrN.

Le paramètre de maille de la phase austénitique stable $a_{\gamma^{st}}$ vaut de 3,6503Å pour l'acier enrichi en azote et 3,6544Å pour l'acier enrichi en carbone+azote. Comme attendu, ces valeurs correspondent avec les paramètres globaux en fin de maintien. Les évolutions de $a_{\gamma^{tr}}$ et celles de a_{γ^T} global en fonction du temps (figure III.46(a)) sont confondues dans les premiers instants de transformation puis se différencient en raison de la contribution significative du paramètre $a_{\gamma^{st}}$ due à une fraction significative d'austénite stable formée. Cette observation se vérifie sur l'acier enrichi en azote pour les évolutions de a_γ en fonction du degré de transformation (figure III.46(b)). En effet, la première partie linéaire observée sur le paramètre de maille semble correspondre à la contribution de l'austénite en cours de transformation, puis, l'augmentation brutale du paramètre de maille moyen de l'austénite serait due à une fraction d'austénite stable plus importante. Pour l'acier enrichi en carbone+azote, l'évolution est similaire : en début de transformation (jusqu'à environ 30%_m de ferrite formée) $a_{\gamma^{tr}}$ et a_{γ^T} global sont similaires puis la contribution de $a_{\gamma^{st}}$ augmente.

III.4.3. Éléments sur le mécanisme de transformation bainitique

Le suivi *in situ* de la transformation bainitique par diffraction des rayons-X de haute énergie apporte de nouveaux éléments sur son mécanisme. En effet, bien qu'elle ait déjà été étudiée par DRXHE, la plupart des travaux ont porté sur des structures bainitiques sans carbures [150, 147, 151, 152], à l'exception de [153]. Les résultats présentés précédemment se synthétisent de manière différente pour les aciers sans azote et les aciers enrichis en azote ou en carbone+azote.

Pour l'acier de base et l'acier enrichi à 0,57%_mC, la formation de ferrite bainitique précède la précipitation de cémentite. La cémentite n'est détectée qu'après la formation d'une fraction significative de ferrite bainitique. Au regard des résultats, on considère que la séquence suivante est probable pour les aciers sans azote : les lattes de ferrite se forment selon un mécanisme displacif, le carbone en sursaturation dans la ferrite peut soit précipiter dans la cémentite (inter- et/ou intra-lattes suivant la température de transformation), soit enrichir l'austénite non transformée. Si l'austénite est stabilisée par l'enrichissement


 Fig. III.47: Construction schématique des courbes T_0 et T'_0 .

en carbone, la transformation est très fortement ralentie, conduisant à l'observation d'une transformation incomplète. Le caractère displacif de la formation de ferrite bainitique se justifie d'abord par la diminution du paramètre de maille de la ferrite (a_{α_b}) aux premiers instants de la transformation. Cette diminution traduit la désaturation en carbone des lattes de ferrite. Cependant, il faut tenir compte des effets de contraintes qui ne permettent pas de relier directement a_{α_b} à la teneur en carbone de la ferrite. La teneur en carbone dans l'austénite lorsque la transformation s'arrête va aussi dans le sens de la théorie displacive. Selon celle-ci, la transformation s'interrompt lorsque l'austénite stabilisée par le carbone voit son enthalpie libre devenir égale à celle de la ferrite de même composition. Le schéma de la "courbe T_0 " (figure III.47) donne la concentration correspondante en carbone de l'austénite, pour une température donnée. La courbe " T'_0 " tient compte de l'énergie élastique stockée dans la ferrite, qui a pour effet d'augmenter son enthalpie libre. En figure III.48, ces courbes sont tracées et superposées aux points expérimentaux. La courbe Ae_3 est également

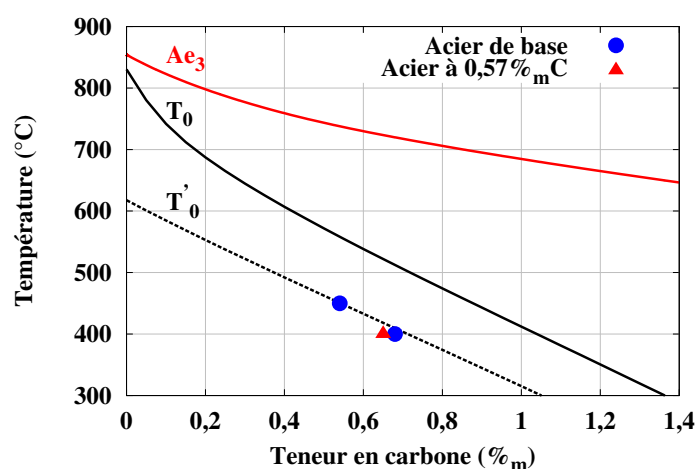


Fig. III.48: Confrontation des teneurs en interstitiels de l'austénite estimées en fin de maintien isotherme avec les concepts T_0 et T'_0 (en considérant une énergie élastique de 600 J.mol^{-1} stockée dans la ferrite) calculés avec le logiciel Thermocalc[®] (base de données TCFE7) pour l'acier de base et enrichi en carbone.

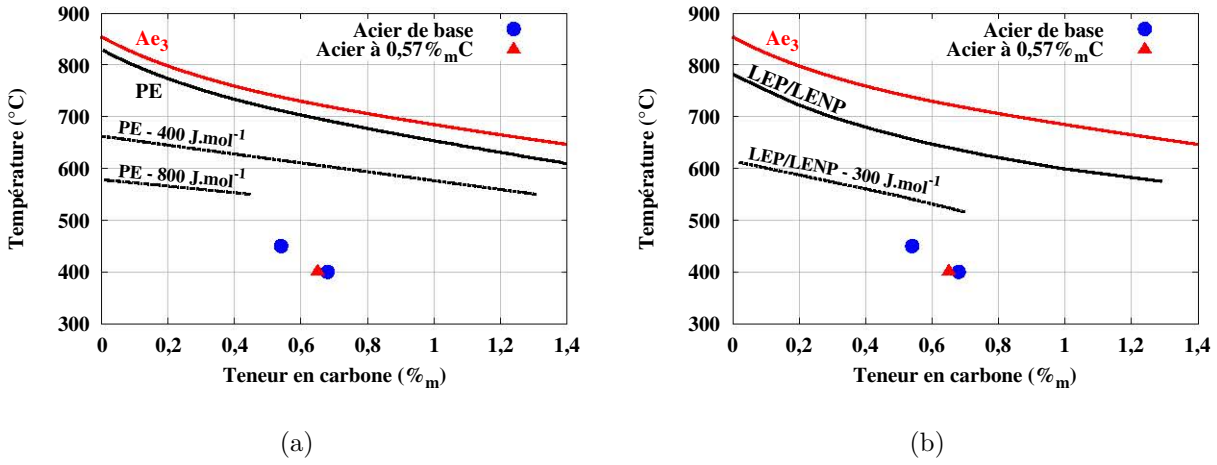


Fig. III.49: Confrontation des teneurs en interstitiels de l'austénite estimées en fin de maintien isotherme avec les courbes de solubilité en carbone calculées dans des conditions de para-équilibre (a) et de LEP-LENP (b) calculées avec le logiciel Thermocalc[®] (base de données TCFE7) pour l'acier de base et enrichi en carbone et pour différents niveaux de contraintes élastiques stockées dans la ferrite bainitique.

représentée comme repère. Les points expérimentaux sont déduits du paramètre de maille de l'austénite, à l'aide de la loi établie en début de chapitre (équation III.4) pour relier teneur en carbone et paramètre de maille. Les éventuels effets de contraintes sont cependant négligés. Les points expérimentaux pour les aciers de base et enrichi en carbone sont bien "alignés" sur la courbe T'_0 , si une énergie élastique de 600 J.mol^{-1} est stockée dans la ferrite (ce qui est réaliste par rapport à la littérature) confortant l'hypothèse displacive.

L'hypothèse diffusive a également été examinée. Selon cette hypothèse, la transformation bainitique s'arrête lorsque la teneur en carbone de l'austénite atteint la limite de para-équilibre ou bien la limite LEP/LENP [154, 155]. De manière analogue à l'exploitation des "courbes T_0 ", il est nécessaire d'ajouter une énergie de Gibbs à la ferrite (due aux contraintes internes) pour s'approcher des points expérimentaux (figures III.49(a) et III.49(b)). Même cette correction faite, les lignes calculées sont plus éloignées et ont des pentes très différentes par rapport au jeu de points expérimentaux, confortant l'approche displacive. Une conclusion similaire a été obtenue dans [155], cependant, les auteurs ne tiraient de conclusions définitives malgré les résultats obtenus sur un alliage modèle et des mesures de teneur en carbone plus précises.

Pour les aciers contenant de l'azote, il est plus difficile d'avancer un mécanisme de transformation. Concernant le caractère diffusif ou displacif de la formation de bainite, l'évolution du paramètre de maille $a_{\alpha'}$ ne permet pas de conclure : celui-ci augmente continûment, ce qui suggère un rôle important des contraintes.

L'analyse T_0 semble moins bien s'appliquer aux deux alliages, comme le montre la figure III.50. Pour les calculs, une teneur en azote de $0,25\%_m\text{N}$ a été fixée. La courbe Ae_3 est également tracée comme repère. Celle-ci a été calculée en laissant le logiciel Thermocalc[®] calculer la teneur en CrN à l'équilibre (la teneur en azote en solution solide peut donc différer de $0,25\%_m\text{N}$ pour cette courbe). La courbe T_0 passe cette fois "au-dessous" des points expérimentaux, calculés grâce aux paramètres de maille issus de la DRXHE. Cet écart peut provenir du fait que l'azote est consommé lors de la formation des nitrures CrN pendant la transformation bainitique. Un cas limite est de supposer l'absence d'azote en solution solide. La courbe T_0 correspondante est tracée en figure III.50. La comparaison

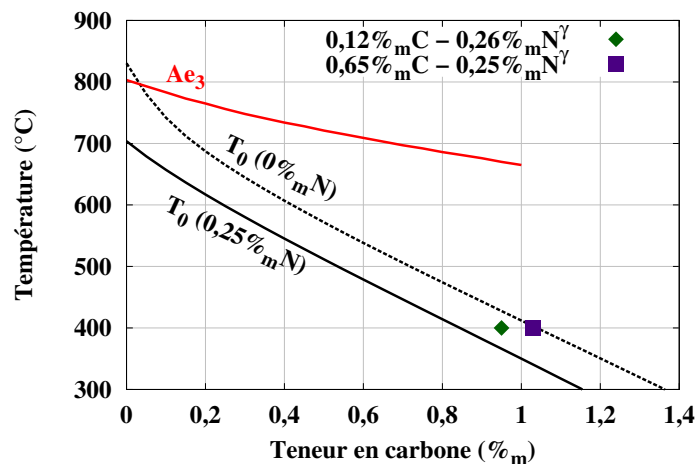


Fig. III.50: Confrontation des teneurs en interstitiels de l'austénite estimées en fin de maintien isotherme avec le concept T_0 (en considérant différentes teneurs en azote lors des calculs) calculés avec le logiciel Thermocalc[®] (base de données TCFE7) pour les aciers enrichis en azote et carbone+azote.

avec l'expérience est meilleure, mais le fait de ne pas devoir ajouter d'énergie de Gibbs à la ferrite pour tenir compte des contraintes élastiques représente un écart important par rapport aux aciers sans azote.

L'analyse du paramètre de maille de l'austénite a permis de bien mettre en évidence le rejet d'interstitiels de la ferrite bainitique dans l'austénite, conduisant à des hétérogénéités de composition dans cette phase. Par ailleurs, pour ces aciers, la séquence de formation de ferrite bainitique précédant la précipitation (carbures et nitrures) est conservée. La formation concomitante de cémentite et de nitrures CrN suggère une interaction entre les deux, mais il n'y a pas d'observation microstructurale pour le confirmer.

III.5. Conclusion

Les cinétiques de transformations sur l'acier de base et l'acier enrichi en carbone, en azote et en carbone plus azote ont pu être déterminées à l'aide de caractérisations thermodynamiques mais aussi par diffraction des rayons-X haute énergie *in-situ* (rayonnement synchrotron) pour la transformation bainitique.

La DRXHE a permis d'établir quelles sont les phases en présence en fin de maintien dans le domaine austénitique précédant l'ensemble des transformations étudiées. L'acier de base et l'acier cémenté sont totalement austénitiques tandis que les aciers enrichis en azote contiennent comme attendu des nitrures de chrome à 900°C. La quantité de nitrures présents à haute température est inférieure au taux d'équilibre calculé à 900°C.

Les transformations au refroidissement ont été étudiées en conditions isothermes. Les différents domaines de transformation pour l'acier de base et cémenté ont clairement été déterminés. L'augmentation de la teneur en carbone conduit à la diminution des températures de transformations caractéristiques A_{c3} , B_s et M_s . La diminution des sous refroidissements conduit au ralentissement classiquement observé des transformations ferritiques et bainitiques lorsque la teneur en carbone augmente. Dans le domaine ferrito-perlitique, la cinétique de transformation perlitique est équivalente à celle observée pour l'acier de base. Il a par ailleurs été observé qu'en dessous de la température T_H (température de Hultgren) lorsque la perlite se forme seule, sa cinétique est accélérée. En présence d'azote, il a été montré que les cinétiques de transformations ne sont pas ralenties par l'augmenta-

tion de la teneur en éléments interstitiels. En effet, pour les plus hautes températures de transformation, les temps d'incubation observés sur les échantillons enrichis en azote et en carbone+azote sont diminués par rapport à l'acier de base. Cette accélération a été associée ici à la présence de nitrures de chrome CrN et également à des complexes CrN/MnS dans l'austénite favorisant la germination de la ferrite. Il en résulte une microstructure très fine. L'observation en microscopie électronique de la microstructure formée montre également un mécanisme de transformation différent de celui observé sur l'acier de base. En effet, la formation de CrN nanométrique en relation d'orientation de type Baker-Nutting avec la matrice ferritique a été révélée. Les carbures quant à eux précipitent soit sous forme de constituant lamellaire de type perlite, soit de manière isolée. Il apparaît que la morphologie lamellaire est favorisée lorsque la teneur en carbone augmente. Dans le domaine bainitique les échantillons nitrurés présentent des cinétiques intermédiaires entre l'acier de base et l'acier enrichi en carbone. L'ajout de carbone en plus de l'azote ne semble pas modifier de manière significative la cinétique de transformation bainitique.

La transformation bainitique à 400°C a été étudiée en détail via la DRXHE. Elle a permis d'apporter de nouveaux éléments sur le mécanisme de la transformation bainitique comme cela est explicité dans la section précédente.

CHAPITRE IV

Modélisation des cinétiques de transformation de phases

Les caractérisations expérimentales ont permis d'étudier et de quantifier les effets du carbone et de l'azote sur les cinétiques de transformations au refroidissement ainsi que sur les microstructures associées pour l'acier de l'étude. Il s'agit maintenant de développer un modèle de calcul permettant, à partir des profils de concentrations en carbone et en azote et des lois de refroidissement associées aux différentes profondeurs d'une couche carbonitrurée, de prédire les profils de microstructures et de dureté. La construction du modèle détaillée dans ce chapitre s'appuie sur les travaux de modélisation des cinétiques de transformation de l'austénite au refroidissement réalisés au sein de l'IJL [156, 114, 97].

La démarche de modélisation consiste dans un premier temps à établir un modèle global de prévision des cinétiques de l'acier de base en conditions isothermes. Les cinétiques en conditions anisothermes sont ensuite calculées en considérant l'hypothèse d'additivité. La prise en compte des variations de teneurs en carbone et en azote s'établit par la suite en faisant varier les paramètres thermodynamiques et cinétiques du modèle précédemment établi sur l'acier de base. Dans le précédent chapitre, nous avons observé des effets différents du carbone et de l'azote sur les cinétiques de transformations de l'austénite. En effet, comme attendu, un ralentissement des cinétiques a été observé avec une l'augmentation de la teneur en carbone. En revanche, il a été montré que les effets de l'azote sont beaucoup plus complexes et ne se traduisent pas par un ralentissement des cinétiques dépendant de la quantité d'azote en solution solide mais par une accélération des cinétiques. C'est pourquoi, le modèle présenté ici traite de manière différente le calcul des cinétiques suivant qu'il y ait ou non présence d'azote.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation du modèle global de description des cinétiques sur l'acier de base. Nous décrirons ensuite la prise en compte de variations de teneur en carbone : l'approche de Mey [156] basée sur la variation des cinétiques avec la teneur en carbone à partir des variations des températures caractéristiques et utilisée dans ce travail sera détaillée. Une attention particulière sera portée à la mise en place du jeu de données. Puis, la validation du modèle sera établie à partir de la prévision des cinétiques de transformations lors de refroidissements continus linéaires. La méthode beaucoup plus simpliste utilisée pour la prise en compte de l'azote sera ensuite présentée ainsi que sa validation expérimentale en refroidissement continu. Enfin, le modèle développé sera appliqué pour le calcul des profils de fractions de phases et de dureté au sein de couches cémentées, nitrurées et carbonitrurées. Les résultats seront comparés à des mesures effectuées sur éprouvettes à gradients de carbone et d'azote.

IV.1. Présentation du modèle de calcul

Cette partie s'attache à décrire la mise en place du modèle de prédiction des cinétiques de transformations de l'austénite et la prise en compte des effets de la teneur en carbone. La mise en place du modèle pour la prise en compte des effets de l'azote sera détaillée ultérieurement.

IV.1.1. Modélisation des cinétiques de transformation

IV.1.1.a. Transformations de phases avec diffusion

Pour calculer les avancements des transformations de phases avec diffusion (dépendantes du temps), une formulation différentielle de l'équation cinétique de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [157, 158, 159] est utilisée [160] :

$$dy_i = y_i^{\text{MAX}}(T) \cdot (1 - \xi_i) \cdot d\xi_i^e \quad (\text{IV.1})$$

L'indice i représente le constituant : la ferrite pro-eutectoïde, la perlite ou la bainite. $y_i^{\text{MAX}}(T)$ est la fraction volumique maximale du constituant i qui dépend de la température. Pour la ferrite et la perlite, $y_i^{\text{MAX}}(T)$ est la fraction d'équilibre tandis que pour la bainite, $y_B^{\text{MAX}}(T)$ permet de tenir compte d'une transformation incomplète comme cela sera explicité par la suite. ξ_i correspond au taux d'avancement de la formation du constituant i :

$$\xi_i = \frac{y_i}{y_i^{\text{MAX}}(T)} \quad (\text{IV.2})$$

ξ_i^e est le taux d'avancement étendu du constituant i . Il est égal à son volume étendu divisé par le volume du système (V_i^e/V). Le volume étendu est le volume qu'occuperaient les nouvelles phases si elles pouvaient croître sans hard-impingement (comme si elles se trouvaient dans une matrice infinie). Aux premiers instants de la transformation, $\xi_i \approx \xi_i^e$. Ensuite, il faut pondérer l'incrément ξ_i^e par un facteur $(1 - \xi_i^e)$ qui représente le taux de transformation "disponible" restant à effectuer. Dans le cas d'une transformation isotherme, ξ_i^e s'écrit en fonction des paramètres cinétiques n_i et k_i :

$$\xi_i^e = k_i t^{n_i} \quad (\text{IV.3})$$

On peut remarquer qu'en conditions isothermes et si un seul constituant se forme, on peut intégrer l'équation IV.1 pour obtenir la formulation usuelle de la loi de JMAK :

$$y_i = y_i^{\text{MAX}}(T) \cdot (1 - e^{-\xi_i^e}) \quad (\text{IV.4})$$

Il est possible d'utiliser l'équation IV.3 pour éliminer le temps dans l'expression de $d\xi_i^e$:

$$d\xi_i^e = n_i \cdot k_i^{\frac{1}{n_i}} \cdot \xi_i^{e\left(1 - \frac{1}{n_i}\right)} \cdot dt \quad (\text{IV.5})$$

C'est l'expression utilisée dans le calcul, qui ne fait intervenir que le taux d'avancement et les coefficients cinétiques. Comme y_i^{MAX} et k_i dépendent de la température, il faut corriger ξ_i et ξ_i^e à chaque nouveau pas de temps. Pour ξ_i , on utilise l'équation IV.3 ; pour ξ_i^e , on utilise (d'après l'équation IV.4) :

$$\xi_i^e = -\ln(1 - \xi_i) \quad (\text{IV.6})$$

Ces équations seront utilisées pour la ferrite pro-eutectoïde, la perlite et la bainite. Pour ces deux derniers constituants, il faut pondérer l'incrément dy_i par la fraction volumique laissée disponible par les constituants formés à plus haute température. En corrigeant

l'équation IV.1, l'équation correspondant à la progression de la transformation perlitique peut donc s'écrire :

$$dy_P = (1 - y_F) \cdot y_P^{\text{MAX}}(T) \cdot (1 - \xi_P) \cdot d\xi_P^e \quad (\text{IV.7})$$

Etant donné qu'une transformation perlitique ou ferrito-perlitique isotherme est systématiquement complète, la fraction maximale de perlite $y_P^{\text{MAX}}(T)$ est égale à 1. De la même manière, l'équation définissant la transformation bainitique peut s'écrire :

$$dy_B = (1 - y_F - y_P) \cdot y_B^{\text{MAX}}(T) \cdot (1 - \xi_B) \cdot d\xi_B^e \quad (\text{IV.8})$$

Il faut également pondérer les taux maximum dans le calcul des taux d'avancement pour les transformations perlitique et bainitique :

$$\xi_P = \frac{1}{1 - y_F} \cdot \frac{y_P}{y_P^{\text{MAX}}(T)} \quad \text{et} \quad \xi_P^e = -\ln(1 - \xi_P) \quad (\text{IV.9})$$

$$\xi_B = \frac{1}{1 - y_F - y_P} \cdot \frac{y_B}{y_B^{\text{MAX}}(T)} \quad \text{et} \quad \xi_B^e = -\ln(1 - \xi_B) \quad (\text{IV.10})$$

Dans notre approche, les paramètres cinétiques seront déterminés à partir des cinétiques de transformation isothermes déterminées expérimentalement comme nous le verrons par la suite et intègre donc implicitement l'hypothèse d'additivité. Cette dernière a largement été discutée dans la littérature [158, 161, 162, 163, 164] et certaines modifications de cette hypothèse dans notre modèle seront décrites ci-dessous.

En conditions anisothermes le calcul de l'avancement des transformations est précédé du calcul de la période d'incubation [165, 166]. L'incubation se calcule à l'aide de la somme de Scheil [167] qui repose aussi sur l'hypothèse d'additivité :

$$S = f \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\Delta t_i}{\tau_i(T)} \quad (\text{IV.11})$$

Avec Δt_i l'incrément de temps au pas de temps i à la température T_i et τ_i le temps d'incubation de la transformation isotherme à la température T_i . La transformation démarre lorsque la somme est égale à 1. Pour le calcul de l'incubation de la transformation bainitique, Braz Fernandes [165] propose d'introduire un facteur de correction f de la somme de Scheil, intervenant uniquement à l'entrée dans le domaine de transformation bainitique ($T=B_s$). Le facteur f permet de prendre en compte un écart à l'additivité lors du passage dans le domaine bainitique :

- $f=0$: La germination de la bainite est totalement indépendante de la valeur de la somme des fractions d'incubation accumulées jusqu'à B_s , la somme redémarre donc depuis 0 à partir de B_s .

- $f=1$: La germination est totalement additive sur l'ensemble du domaine de transformation.

- $0 < f < 1$: La période d'incubation est allongée par rapport à la supposition d'additivité totale.

- $f > 1$: La période d'incubation est raccourcie par rapport à la supposition d'additivité totale.

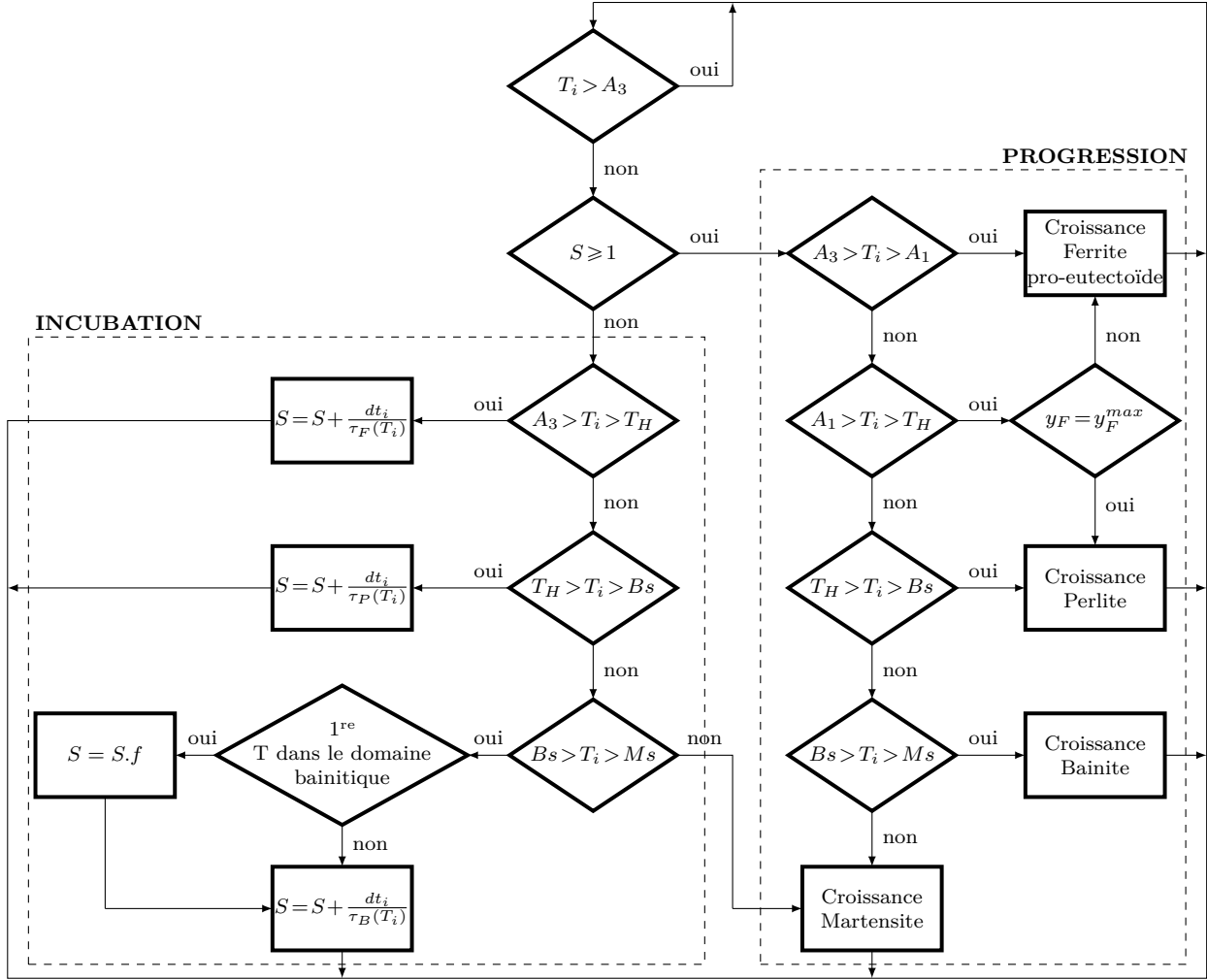


Fig. IV.1: Schéma de l'algorithme de calcul de l'avancement de transformation [165].

IV.1.1.b. Cas de la transformation martensitique

La progression de la transformation martensitique est supposée ne dépendre que de la température et est décrite par la loi de Koistinen et Marburger [168] :

$$y_M = (1 - y_F - y_P - y_B) [1 - e^{-\alpha \cdot (M_s - T)}] \quad (\text{IV.12})$$

Où y_M correspond à la fraction de martensite formée, T à la température, M_s à la température de début de transformation martensitique et α est un paramètre qui sera déterminé expérimentalement.

IV.1.1.c. Organigramme du calcul des cinétiques

Un schéma de l'algorithme est présenté en figure IV.1 sur lequel il est mis en avant que la procédure numérique comprend une première étape dédiée au calcul de l'incubation puis une seconde dédiée au calcul de la progression des différentes transformations.

L'approche décrite ici est utilisée pour modéliser individuellement la progression des transformations ferritique, perlitique et bainitique. Cependant, pour chaque pas de temps du calcul, la progression d'une seule transformation est envisagée. Dans le modèle, les domaines de transformation pour chacun des constituants sont séparés par les températures d'équilibre ou températures caractéristiques comme l'illustre le diagramme TTT schématisé à la figure IV.2 :

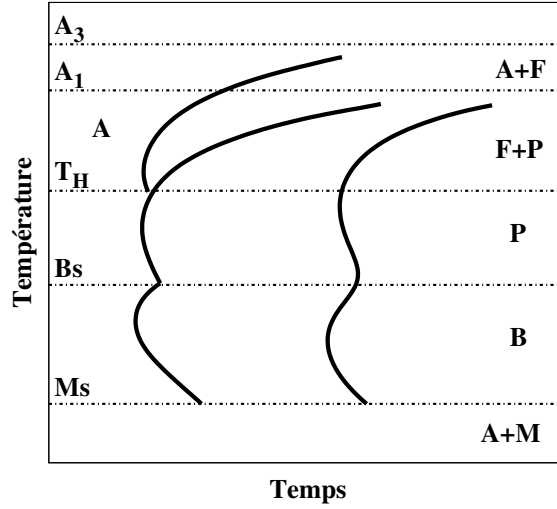


Fig. IV.2: Domaines de transformation sur un diagramme TTT schématisé d'un acier hypoeutectoïde.

- Transformation ferritique : $A_1 < T < A_3$
- Transformation ferrito-perlitique : $T_H < T < A_1$
- Transformation perlitique : $B_s < T < T_H$
- Transformation bainitique : $M_s < T < B_s$
- Transformation martensitique : $T < M_s$

Le modèle a été implémenté dans le code de calcul par éléments finis Zebulon. Ceci permettra de mener des calculs couplés thermique- transformations de phases dans des pièces massives (à gradients) dans des travaux futurs.

IV.1.2. Prise en compte de la variation de teneur en carbone

Pour prendre en compte les variations des cinétiques de transformation de l'austénite lors de la modification de la teneur en carbone, Mey [156] a développé une approche basée sur le calcul du déplacement des courbes de transformations isothermes par rapport à un acier de référence (acier de base), déplacements liés notamment au sous-refroidissement. Le déplacement est défini selon la relation :

$$D_{i,\xi} = \frac{\tau_{i,\xi} - \tau_{i,\xi}^0}{\tau_{i,\xi}^0} \quad (IV.13)$$

Où $\tau_{i,\xi}$ représente le temps pour former un taux ξ de constituant i (ferrite, perlite ou bainite), $\tau_{i,\xi}^0$ est le temps relatif à l'acier de base. Le calcul de $D_{i,\xi}$ est basé sur le modèle introduit par Kirkaldy [169, 170, 171] pour calculer des diagrammes TTT en fonction de la composition chimique d'un acier (approche détaillée dans l'annexe 6). Les lois de variation des temps caractéristiques $\tau_{i,\xi}$ introduites par Kirkaldy pour chaque constituant sont les suivantes :

$$\tau_{F,\xi} = \frac{59,6\%_m Mn + 1,45\%_m Ni + 67,7\%_m Cr + 244\%_m Mo}{2^{\frac{G-1}{2}} \cdot (A_3 - T)^3 \cdot e^{\frac{-23500}{RT}}} \cdot I \quad (IV.14)$$

$$\tau_{P,\xi} = \frac{1,79 + 5,42(\%_m Cr + \%_m Mo + 4\%_m Mo \cdot \%_m Ni)}{2^{\frac{G-1}{2}} \cdot (Ac_1 - T)^3} \cdot \left[\frac{1}{e^{\frac{-27500}{RT}}} + \frac{0,01\%_m Cr + 0,52\%_m Mo}{e^{\frac{-37000}{RT}}} \right] \cdot I \quad (IV.15)$$

$$\tau_{B,\xi} = \frac{(2,34 + 200\%_m C + 3,8\%_m Cr + 19\%_m Mo) \cdot 10^{-4}}{2^{\frac{G-1}{2}} \cdot (Bs - T)^2 \cdot e^{\frac{-27500}{RT}}} \cdot I' \quad (IV.16)$$

Où G correspond à la taille de grain de l'austénite (selon l'indice ASTM [98]), R la constante des gaz parfaits (en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et T la température. Les intégrales I et I' sont définies selon :

$$I = \int_0^\xi \frac{d\xi}{\xi^{\frac{2(1-\xi)}{3}} \cdot (1-\xi)^{\frac{2\xi}{3}}} \quad (IV.17)$$

$$I' = \int_0^\xi \frac{e^{\xi^2(35\%_m C + 2,5\%_m Mn + 0,9\%_m Ni + 1,7\%_m Cr + 4\%_m Mo - 2,6)} d\xi}{\xi^{\frac{2(1-\xi)}{3}} \cdot (1-\xi)^{\frac{2\xi}{3}}} \quad (IV.18)$$

Notons que pour la bainite, Kirkaldy a introduit une fonction empirique de la composition chimique supplémentaire pour tenir compte du ralentissement de la cinétique bainitique en conditions isothermes. Malgré cela, on peut mentionner que des écarts importants entre simulation et expérience ont été obtenus par Kirkaldy et al. [169, 170, 171].

Compte-tenu du fait que seule la concentration en carbone et les températures caractéristiques varient, on obtient les lois de déplacement suivantes :

$$D_{F,\xi} = \left(\frac{Ac_3^0 - T}{Ac_3 - T} \right)^3 - 1 \quad (IV.19)$$

$$D_{P,\xi} = \left(\frac{Ac_1^0 - T}{Ac_1 - T} \right)^3 - 1 \quad (IV.20)$$

$$D_{B,\xi} = \left(\frac{Bs^0 - T}{Bs - T} \right)^2 \cdot \left(\frac{I'}{I'^0} \right) \cdot \frac{2,34 + 200\%_m C + 3,8\%_m Cr + 19\%_m Mo}{2,34 + 200\%_m C^0 + 3,8\%_m Cr + 19\%_m Mo} - 1 \quad (IV.21)$$

Pour la ferrite, on remarque que le déplacement est le même quel que soit le taux d'avancement $D_{F,\xi} = D_F$. Pour la perlite, le déplacement est nul ($D_{P,\xi} = 0$) car on suppose que Ac_1 ne dépend pas de la teneur en carbone. Pour la bainite, au vu des résultats expérimentaux, les coefficients associés à la teneur en carbone dans les équations IV.16 et IV.18 ont été ajustés. La validation de ces modifications sera discutée par la suite. Les paramètres $D_{i,k}$ permettent donc de recalculer les débuts de transformation en conditions isothermes (td_i) pour la ferrite et la bainite lorsque la teneur en carbone varie :

$$td_i = td_i^0 \cdot (1 + D_{i,1\%}) \quad (IV.22)$$

Pour les coefficients cinétiques, il est supposé que n_i ne varie pas avec la teneur en carbone (c'est-à-dire que les mécanismes de transformations ne varient pas avec la teneur en carbone). Le paramètre k_i , quant à lui, s'écrit [156] :

$$k_i = \frac{k_i^0}{(1 + D_{i,\xi})^{n_i}} \quad (IV.23)$$

IV.2. Mise en données du modèle

Après avoir détaillé la mise en équation du modèle de transformation de phases, il est important de s'intéresser à l'obtention des données d'entrée du modèle. Dans un premier temps, la méthode de dépouillement des courbes cinétiques expérimentales utilisée pour obtenir les coefficients cinétiques n_i et k_i sera détaillée. Puis, la mise en donnée pour chaque constituant (température caractéristiques, fractions maximales, temps d'incubation, dureté, ...) ainsi que les différentes hypothèses et extrapolations formulées seront décrites.

IV.2.1. Détermination des paramètres des lois cinétiques

La détermination des paramètres n_i et k_i est effectuée classiquement à partir des cinétiques isothermes expérimentales. En effet, à partir de l'équation cinétique de JMAK (eq. IV.4), il est possible de déduire la relation :

$$\ln(-\ln(1 - y_i)) = n_i \ln(t - t_{d_i}) - \ln k_i \quad (\text{IV.24})$$

En traçant le paramètre $\ln(-\ln(1 - y_i))$ en fonction de $\ln(t - t_{d_i})$, une droite de pente n_i et d'ordonnée à l'origine $-\ln k_i$ est obtenue. Cette analyse doit être adaptée dans le cas d'une transformation ferrito-perlitique ou bainitique.

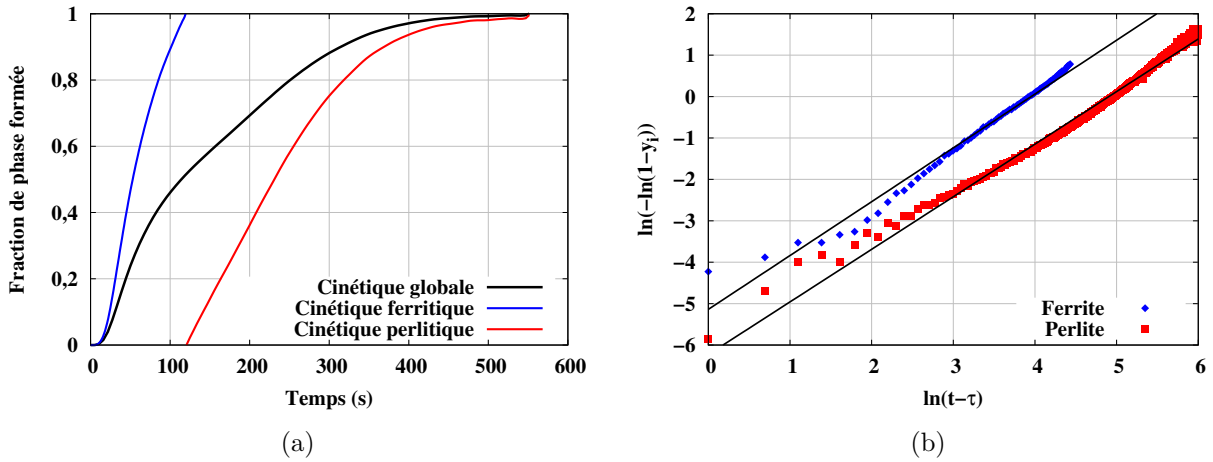


Fig. IV.3: (a) Cinétique de transformation à 650°C de l'acier de base et déconvolution des cinétiques ferritique et perlitique.
(b) Linéarisation des cinétiques ferritiques et perlitiques selon le formalisme de JMAK (cf eq.IV.24).

Dans le premier cas il faut déconvoluer les cinétiques ferritique et perlitique à partir de la cinétique globale en deux temps. L'exemple d'un maintien isotherme à 650°C sur l'acier de base est montré à la figure IV.3(a), sur laquelle les deux cinétiques sont normalisées à 100% de transformation. Nous ne prenons pas en compte ici le recouvrement entre la fin de formation de la ferrite et le début de formation de la perlite [122]. La figure IV.3(b) montre que les courbes "en $\ln$ " (equation IV.24) sont proches de la linéarité.

Dans le cas de la transformation bainitique, la plupart des cinétiques expérimentales ne peuvent pas être complètement décrites par une loi de JMAK car elles peuvent présenter une première étape rapide puis un fort ralentissement (figure IV.4(a)). Le ralentissement est dû à la stabilisation de l'austénite (par le carbone, des effets mécaniques, ...) [117]. Sur les courbes "en $\ln$ ", le premier régime est bien décrit par une droite, mais le deuxième se

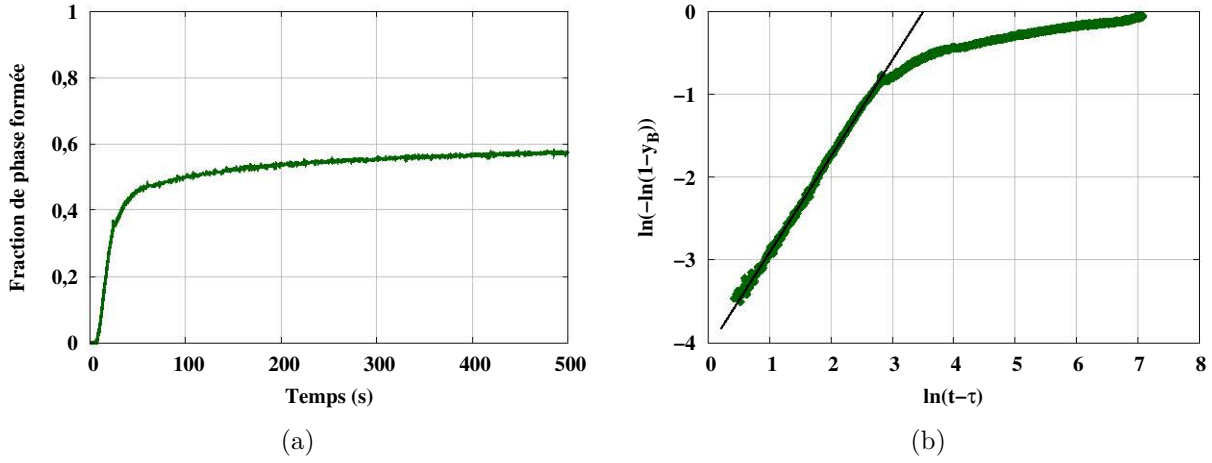


Fig. IV.4: (a) Cinétique de transformation bainitique à 500°C de l'acier de base.
(b) Linéarisation de la cinétique bainitique selon le formalisme de JMAK (cf eq.IV.24).

traduit par une perte de linéarité (figure IV.4(b)). Les coefficients n_B et k_B de l'acier de base ont été déterminés en ne considérant que la première partie linéaire (en noir sur la figure IV.4(b)). En effet, dans le modèle, il est important de bien décrire les domaines où les transformations de phases sont rapides pour avoir une bonne précision sur les résultats.

Le tableau IV.1 donne les valeurs moyennes et écarts-types des coefficients n_i déterminés pour chaque constituant aux différentes températures de transformation. L'écart-type est faible (0,1) pour les transformations ferritiques et perlitiques, ce qui est en accord avec le fait que les mécanismes de transformation varient peu avec la température. Le coefficient n_i associé à ces deux transformations est alors supposé constant. Pour la bainite, l'écart type est plus élevé (0,4). Cela peut s'expliquer par un mode de transformation différent selon la température, notamment entre bainite supérieure et inférieure.

Les coefficients k_i dépendent fortement de la température de transformation. Ils représentent la dépendance en température de la force-motrice et de la diffusion régissant l'allure des courbes en C sur les diagrammes TTT.

IV.2.2. Paramètres associés aux transformations ferritique et perlitique

IV.2.2.a. Température A_3

Pour les calculs, la température d'équilibre A_3 (y compris son extrapolation en dessous de A_1) est utilisée. Celle-ci est calculée à l'aide du logiciel ThermoCalc[®] (base de données TCFE7), son évolution en fonction de la teneur en carbone est présentée à la figure IV.5. Les températures Ac_3 mesurées expérimentalement pour un chauffage de 10°C.s⁻¹ montrent logiquement des valeurs plus élevées du fait de la vitesse de chauffage [172].

Constituant	n_i
Ferrite pro-eutectoïde	1,17±0,10
Pearlite	1,27±0,10
Bainite	1,17±0,40

Tab. IV.1: Valeurs moyennes et écarts types des coefficients n_i déterminés à partir des cinétiques isothermes expérimentales sur l'acier de base.

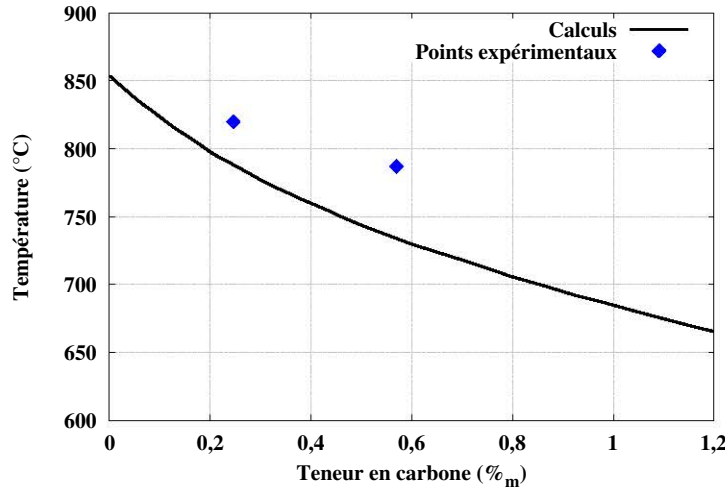


Fig. IV.5: Température A_3 calculée par le logiciel ThermoCalc (base de données TCFe7) en fonction de la teneur en carbone. Comparaison aux températures mesurées lors d'un chauffage à 10°C.s^{-1} (A_{c3}).

IV.2.2.b. Température A_1

Le choix de la température A_1 a été effectué en cohérence avec celui de la température A_3 pour la ferrite et A_{cm}^{LENP} pour la cémentite. Comme détaillé dans le chapitre III, A_{cm}^{LENP} et son extrapolation en dessous de A_1 permet une approche jugée satisfaisante des taux maximums de phase formée par rapport à nos expériences. Le croisement des deux courbes A_3 et A_{cm}^{LENP} donne une température et une composition "eutectoïde" respectivement de 720°C et $0,68\%_m \text{C}$. Ce résultat est en accord avec l'absence de transformation perlitique à 725°C et avec les caractères respectivement hypo- et hyper-eutectoïdes des aciers cémentés à $0,57\%_m \text{C}$ et $1\%_m \text{C}$. On utilise dans le modèle une température A_1 indépendante de la teneur en carbone. En effet comme le montre la coupe isoplethe de l'acier étudié (figure III.11(c)), la température A_1 varie peu. C'est ce que confirment également les formules empiriques [173, 174], ainsi que nos mesures par dilatométrie au chauffage.

IV.2.2.c. Température T_H

La température de Hultgren T_H , est obtenue sur la courbe A_{cm}^{LENP} , à la composition nominale de l'acier. En accord avec ce qui précède, la courbe A_{cm}^{LENP} est utilisée. Selon cette approche, la température T_H de l'acier à $0,57\%_m \text{C}$ est estimée à 674°C , la valeur expérimentale étant comprise entre 625 et 650°C . Même s'il existe un écart par rapport à l'expérience, cette approche permet d'obtenir facilement la variation de T_H avec la teneur en carbone.

IV.2.2.d. Fraction maximale de ferrite

Dans le domaine inter-critique, la fraction maximale de ferrite y_F^{MAX} en fonction de la température est décrite selon la règle des bras de levier en supposant une solubilité nulle du carbone dans la ferrite :

$$y_F^{\text{MAX}} = 1 - \frac{\%_m \text{C}}{\%_m \text{C}^{\gamma, \text{MAX}}} \quad (\text{IV.25})$$

Où $\%_m \text{C}$ représente la teneur nominale en carbone et $\%_m \text{C}^{\gamma, \text{MAX}}$ la teneur en carbone à l'équilibre dans l'austénite, déterminée par le calcul de A_3 présenté précédemment. Les valeurs ainsi obtenues en supposant l'équilibre sont proches des valeurs expérimentales.

Dans le domaine ferrito-perlitique ($T_H < T < A_1$), l'approche de Hultgren est utilisée pour prédire le taux maximum de ferrite, elle repose sur l'extrapolation de la courbe A_{cm}^{LENP} comme

décrit au chapitre précédent (cf figure III.11(d)).

Ainsi, la transformation ferritique s'arrête lorsqu'au moins une de ces conditions est réalisée :

- $y_F = y_F^{\text{MAX}}$: enclenche la formation de perlite
- $T < T_H$: enclenche la formation de perlite
- $T < Bs$: enclenche la formation de bainite

IV.2.2.e. Paramètres cinétiques

Pour le calcul de la période d'incubation selon le principe de la somme de Scheil, il est nécessaire de renseigner les temps de début de formation de la phase ferritique en fonction de la température obtenu expérimentalement sur l'acier de base. Concrètement, la courbe en C du diagramme TTT correspondant à 1% de transformation ferritique est entrée sous forme de tableau de points dans les données du modèle. La courbe est extrapolée dans les températures haute et basse de manière à définir une plage de température couvrant le déplacement du domaine de transformation avec la modification de la teneur en carbone.

Le calcul de la progression est défini par les coefficients cinétiques n_F et k_F de la loi de JMAK. Ainsi, les données d'entrée du modèle sont constitués par les paramètres n_F (considéré constant en fonction de la température) et k_F dont l'évolution est directement issue de l'exploitation des courbes expérimentales. Ces valeurs ont également été extrapolées pour des températures en dehors du domaine réel de transformation de l'acier de base.

Pour la perlite, deux jeux de données cinétiques (td_P , n_P et k_P en fonction de la température) sont employés. En effet, deux cas de figure sont possibles : si $T > T_H$, la transformation perlitique s'effectue à la suite de la ferrite pro-eutectoïde. Il n'y a pas de donnée de temps de début (td_P) car le début de transformation est déterminé par la fin de transformation ferritique. Les coefficients n_P et k_P déterminés sur l'acier de base sont alors utilisés car pour celui-ci, la perlite est toujours précédée par la ferrite. Si la température est comprise entre T_H et Bs , la transformation perlitique démarre après un temps d'incubation calculé par la somme de Scheil. Il faut donc une donnée de temps de début (td_P) déterminée à partir des données expérimentales mesurées sur l'acier enrichi en carbone. Comme discuté au chapitre précédent, la cinétique perlitique est plus rapide à une température donnée lorsqu'elle se forme dans l'austénite, par rapport au cas d'une transformation ferrito-perlitique. Comme cela a été mentionné précédemment, ces jeux de données ne sont pas modifiés en fonction de la teneur en carbone. L'effet de la teneur en carbone intervient uniquement sur l'estimation de la température de Hultgren T_H .

IV.2.3. Paramètres associés à la transformation bainitique

IV.2.3.a. Température Bs

La variation de la température Bs en fonction de la teneur en carbone est supposée linéaire en accord avec la formule empirique introduite par Steven et Haynes [115]. La constante de proportionnalité a été déterminée à partir des données expérimentales de Bs pour les aciers de base et cimenté. Ainsi, nous avons la variation de Bs (par rapport au Bs de l'acier de base) :

$$\Delta Bs = -185.(\%_m C^{\text{eff.}} - \%_m C^0) \quad (\text{IV.26})$$

Où $\%_m C^{\text{eff.}}$ représente la teneur en carbone de l'austénite non transformée, celle-ci pouvant être modifiée par la formation de ferrite pro-eutectoïde.

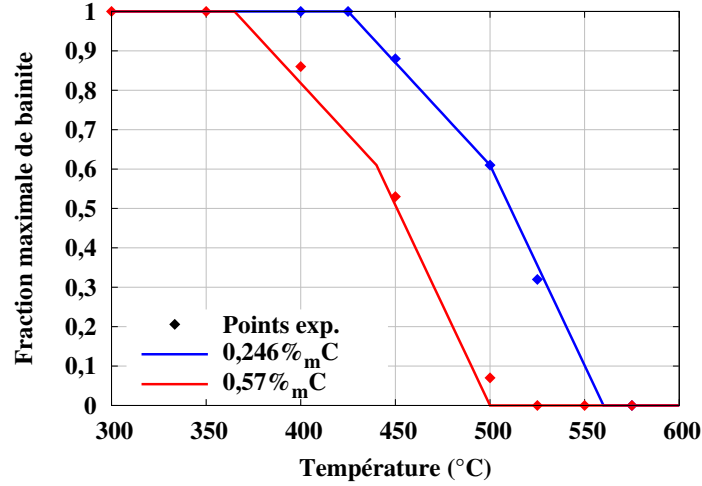


Fig. IV.6: Taux maximum de bainite maximale en fonction de la température pour des aciers à 0,246%_mC (acier de base) et 0,57%_mC. Points expérimentaux et courbe "maîtresse" en traits pleins.

IV.2.3.b. Évolution de la fraction maximale

Aux températures proches de B_s , la transformation bainitique est incomplète et le modèle prend en compte comme donnée d'entrée y_B^{MAX} . L'approche empirique suivante a été utilisée. La courbe expérimentale donnant $y_B^{\text{MAX}}(T)$ a été établie pour les aciers de base et cémenté (figure IV.6). Il suffit de translater horizontalement cette courbe maîtresse pour représenter les points expérimentaux. L'approche retenue consiste à déplacer la courbe $y_B^{\text{MAX}}(T)$ obtenue sur l'acier de base selon un décalage en température proportionnel à la teneur en carbone.

IV.2.3.c. Variation des paramètres cinétiques

Les temps de début pour la bainite en fonction de la température de maintien rentrés en tant que données d'entrée du modèle sont issus des mesures sur l'acier de base. Dans notre approche, le facteur d'incubation f (cf équation IV.11) a été pris égal à 1 car il permet des prédictions satisfaisantes des débuts de transformation bainitique au cours des refroidissements continus, contrairement à un facteur d'incubation égal à zéro (non-additivité à l'entrée du domaine bainitique) comme cela avait été proposé précédemment [165, 156]

L'évolution du paramètre k_B^0 est directement issue de l'exploitation des courbes expérimentales sur l'acier de base. Ces valeurs ont également été extrapolées pour des températures en dehors du domaine réel de transformation de l'acier de base.

IV.2.3.d. Prise en compte d'un enrichissement local en carbone

La formation de la ferrite pro-eutectoïde conduit à un enrichissement en carbone de l'austénite. Le modèle prend en compte l'effet de ce changement de composition sur les cinétiques de transformation bainitiques ultérieures au cours du refroidissement comme Louin l'a proposé [97]. La teneur en carbone effective de l'austénite ($w_C^{\text{eff.}}$) suite à la formation de la ferrite pro-eutectoïde est estimée par un bilan de matière :

$$w_C^0 = y_F \cdot w_C^F + (1 - y_F) \cdot w_C^{\text{eff.}} \quad (\text{IV.27})$$

Où w_C^0 est la teneur en carbone nominale de l'acier et y_F la fraction de ferrite pro-eutectoïde formée (par simplicité, on suppose une solubilité nulle du carbone dans la ferrite w_C^F). Le modèle de prise en compte de la variation de la teneur en carbone présenté précédemment

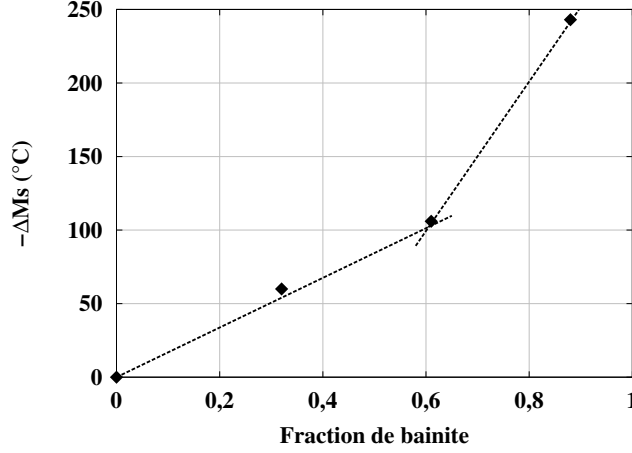


Fig. IV.7: Variation expérimentale de la température Ms (ΔMs) en fonction du taux de bainite formé pour l'acier de base.

sera utilisé pour modifier le calcul des cinétiques (section IV.1.2) en fonction de w_C^{eff} et la température Bs sera recalculée ainsi que les coefficients td_B et k_B pour la transformation bainitique.

IV.2.4. Paramètres associés à la transformation martensitique

La variation de la température Ms est calculée en fonction de la variation de la teneur en carbone dans l'austénite par rapport à l'acier de base à l'aide de la relation empirique suivante, définie à partir des mesures sur l'acier de base et l'acier enrichi à 0,57%_mC :

$$\Delta Ms = -429.(\%_m C^{\text{eff.}} - \%_m C^0) \quad (\text{IV.28})$$

On peut noter que via $\%_m C^{\text{eff.}}$, l'effet d'une variation de teneur en carbone locale de l'austénite due à une formation préalable de ferrite pro-eutectoïde au cours du refroidissement est prise en compte et conduit à une diminution de la température Ms pour un acier de teneur en carbone donnée. Le modèle prend aussi en compte, de manière empirique, la stabilisation de l'austénite liée à la formation de bainite au cours du refroidissement (par des effets mécaniques et de composition chimique) en reliant la variation de température Ms au taux de bainite formé. Même si seulement 3 points expérimentaux sont disponibles (figure IV.7), il est possible de remarquer qu'au delà de 60% de bainite formée, la variation de Ms est plus importante en accord avec les expériences réalisées par Louin [97] et son analyse bibliographique sur différents types d'aciers. Dans le modèle, les variations de Ms sont prises en compte de manière linéaire avec le taux de bainite formé comme illustré sur la figure IV.7.

La détermination du paramètre α de la loi de Koistinen-Marburger (equation IV.12) s'effectue par linéarisation de l'équation :

$$\ln(1 - y_M) = -\alpha(Ms - T) \quad (\text{IV.29})$$

L'application aux aciers de base et enrichi à 0,57%_mC est représentée graphiquement à la figure IV.8(a). Les valeurs obtenues sont respectivement $\alpha=0,0394 \text{ K}^{-1}$ et $\alpha=0,0214 \text{ K}^{-1}$. Le coefficient α est interpolé/extrapolé linéairement pour d'autres teneurs en carbone. La température Ms obtenue est sensiblement inférieure à celle mesurée par dilatométrie (obtenue par la méthode du décollement de la tangente). Pour le calcul et pour décrire au mieux la progression de la transformation dans le domaine où elle est rapide, nous conserverons les valeurs de Ms calculées.

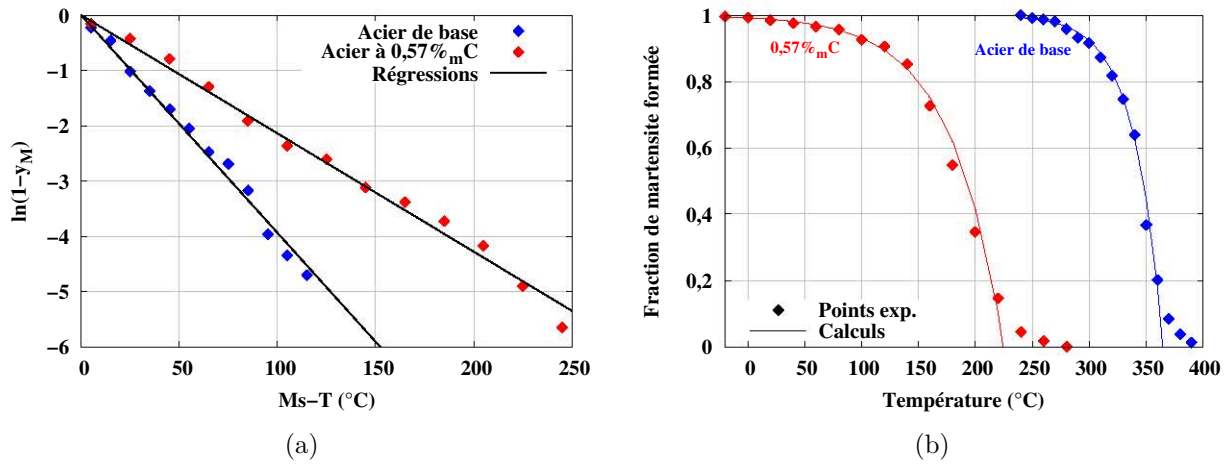


Fig. IV.8: (a) Détermination graphique selon l'équation IV.29 du coefficient α de la relation de Koistinen Marburger pour l'acier de base et l'acier à 0,57%_mC. (b) Comparaison des courbes de progression expérimentales et calculées de la transformation martensitique.

IV.2.5. Calcul de la dureté

Le calcul de la dureté est effectué considérant que la dureté finale résulte d'une loi de mélange sur les duretés des constituants formés au cours du refroidissement [165].

$$HV = \sum_i \left(\sum_j \Delta y_{j,i} \cdot HV_{j,i} \right) \quad (IV.30)$$

Où $\Delta y_{j,i}$ représente l'incrément de fraction de constituant i formé au temps j et $Hv_{j,i}$ la dureté (à température ambiante) du constituant i formé à la température associée au pas de temps j .

La figure IV.9 montre les évolutions de dureté en fonction de la température de formation des différents constituants prises en compte dans le calcul. Les microduretés des constituants ferritique et perlitique sont tirées de travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur un acier de composition comparable à l'acier de base de cette étude [175]. Les duretés de bainite en

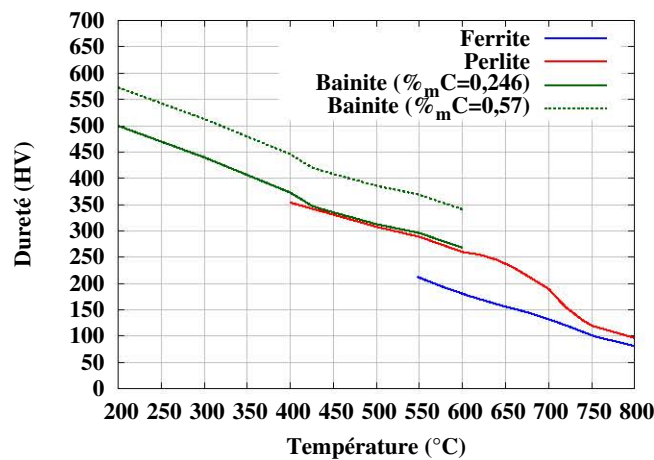


Fig. IV.9: Variation de la dureté des différents constituants en fonction de la température de formation. Les évolutions pour la ferrite et la perlite sont issues de [175].

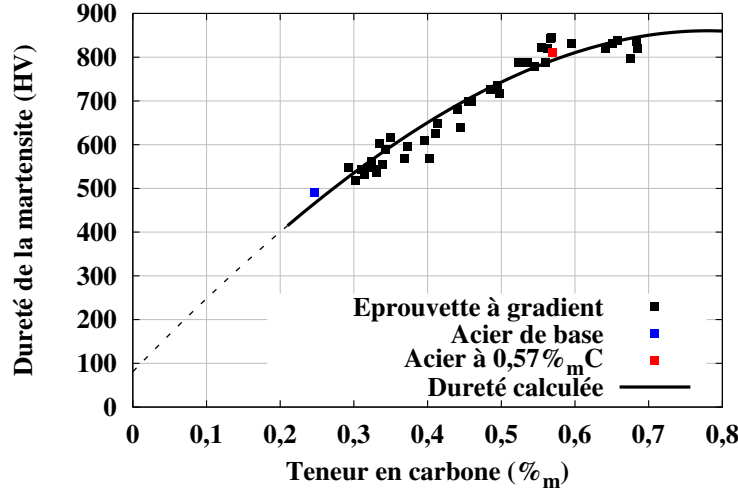


Fig. IV.10: Évolution de la dureté de la martensite en fonction de la teneur en carbone calculée selon l'équation IV.32. Comparaisons aux mesures expérimentales obtenues sur des éprouvette dilatométriques (points en couleur) ainsi que sur l'éprouvette à gradient de carbone (section IV.5.1).

fonction de la température de formation proviennent des mesures pour l'acier de base et l'acier à 0,57%_mC.

L'effet de la teneur en carbone a été pris en compte sur les duretés de bainite et de martensite, constituants où cet effet est le plus marqué. Pour la bainite, une relation similaire à celle adoptée par Mey [156] a été établie à partir des mesures sur l'acier de base et l'acier enrichi en carbone :

$$HV_B = HV_B^0(T) + 225(\%_m C^{\text{eff.}} - \%_m C^0) \quad (\text{IV.31})$$

Où HV_B^0 correspond à la dureté de la bainite pour l'acier de base ($\%_m C^0 = 0,246$) et $\%_m C^{\text{eff.}}$ la teneur en carbone de l'austénite en début de transformation bainitique.

La dureté de la martensite en fonction de la teneur en carbone est calculée à partir de la relation empirique de Krauss [176], dont les paramètres ont été adaptés à nos mesures :

$$HV_M = 81 + 1737\%_m C - 612\%_m C^2 - 428\%_m C^3 \quad (\text{IV.32})$$

À titre d'illustration, la figure IV.10 compare l'évolution de la dureté de la martensite calculée en fonction de la teneur en carbone selon la loi ci-dessus avec les valeurs mesurées. Ces dernières proviennent des essais de trempe sur éprouvettes dilatométriques mais également des duretés mesurées après trempe d'un échantillon à gradient de carbone qui seront discutées ultérieurement (voir section IV.5.1).

IV.3. Application du modèle : comparaison calcul expérience

IV.3.1. Cinétiques en conditions isothermes

Pour vérifier le bon fonctionnement du modèle et évaluer l'approche adoptée pour la prise en compte de la teneur en carbone, les cinétiques en conditions isothermes de l'acier de base et de l'acier à 0,57%_mC ont été simulées sur l'ensemble du domaine de transformation de l'austénite entre A₃ et Ms.

IV.3.1.a. Acier de base

La figure IV.11 montre pour l'acier de base la comparaison entre calcul et expérience pour quelques températures situées dans les différents domaines de transformation : inter-critique, ferrito-perlitique et bainitique. Comme attendu, dans les domaines de transformation intercritique et ferrito-perlitique, les cinétiques calculées sont en bon accord avec l'expérience. Cela provient du fait que les paramètres de la loi de JMAK ont été déterminés directement à partir des cinétiques expérimentales avec une bonne précision. Le modèle décrit aussi correctement la cinétique ferrito-perlitique. La figure IV.12 montre les fractions de constituants en fin de maintien isotherme en fonction de la température. Les taux de ferrite pro-eutectoïde sont cohérents avec les valeurs expérimentales dans le domaine ferrito-perlitique. Cela confirme les choix effectués à la section IV.2.2 concernant l'extrapolation de Hultgren basée sur la courbe A_{cm}^{LENP} .

Dans le domaine bainitique, les temps d'incubation sont correctement décrits et les cinétiques calculées sont conformes à l'expérience. On peut souligner que le choix de laisser n_B constant n'a pas conduit à des écarts significatifs. Les taux finaux de bainite (figure IV.12) sont en très bon accord avec l'expérience, puisque la courbe $y_B^{MAX}(T)$ a été établie sur la base des expériences. Les duretés calculées en fin de maintien isotherme sont en bon accord avec les données expérimentales (figure IV.12) dans le domaine ferrito-perlitique. Cela justifie le choix des données utilisées pour les microstructures ferrito-perlitiques issues de travaux antérieurs (voir section IV.2.5). Les duretés de bainite sont directement issues de l'expérience pour l'acier de base. Lors de transformations isothermes incomplètes, le calcul de la dureté tient compte de la formation de martensite lors du retour à l'ambiante, ce qui explique les duretés élevées dans le domaine bainitique (figure IV.11) pour les températures de formation proches de B_s .

Pour la transformation ferritique à 750°C, la dureté calculée est surestimée par rapport à l'expérience ce qui est liée à une dureté mesurée de martensite surestimée. À 550°C, la dureté est largement surestimée. Cette température se situe dans le domaine de transition entre le domaine ferrito-perlitique et le domaine bainitique et nous avons constaté expérimentalement que les cinétiques et les proportions de constituants formés varient fortement en fonction de la température. Ces écarts auront peu d'influence lors de simulations en conditions anisothermes en raison des cinétiques lentes dans ce domaine, comme nous le verrons ultérieurement.

Pour l'acier de base, l'accord entre simulation et expérience est considéré comme satisfaisant sur l'ensemble du domaine de température compris entre A_3 et M_s ce qui valide à la fois les hypothèses de la modélisation et le jeu de données d'entrée. Les seuls écarts importants se produisent près de B_s et dans le domaine intercritique, où les cinétiques sont très lentes, ce qui affectera peu les simulations de refroidissement.

IV.3.1.b. Acier à 0,57%_mC

Les simulations sur l'acier cémenté à 0,57%_mC sont comparées à l'expérience en figures IV.13 et IV.14. Les cinétiques globales sont en bon accord avec les mesures dilatométriques dans les domaines ferrito-perlitique ($T > T_H$) et perlitique ($T < T_H$). Le taux de ferrite pro-eutectoïde est cependant sous-estimé. Cet écart provient du choix de la température A_{cm}^{LENP} pour l'extrapolation de Hultgren (cf section IV.2.2.c). Ce choix a été fait pour bien prédire les taux de ferrite dans l'acier de base, car les mesures sont plus nombreuses et plus précises pour cet acier que pour l'acier enrichi en carbone. Les cinétiques perlitiques sont correctement prédites lorsque $T > T_H$ et $T < T_H$ ce qui justifie les choix de modélisation.

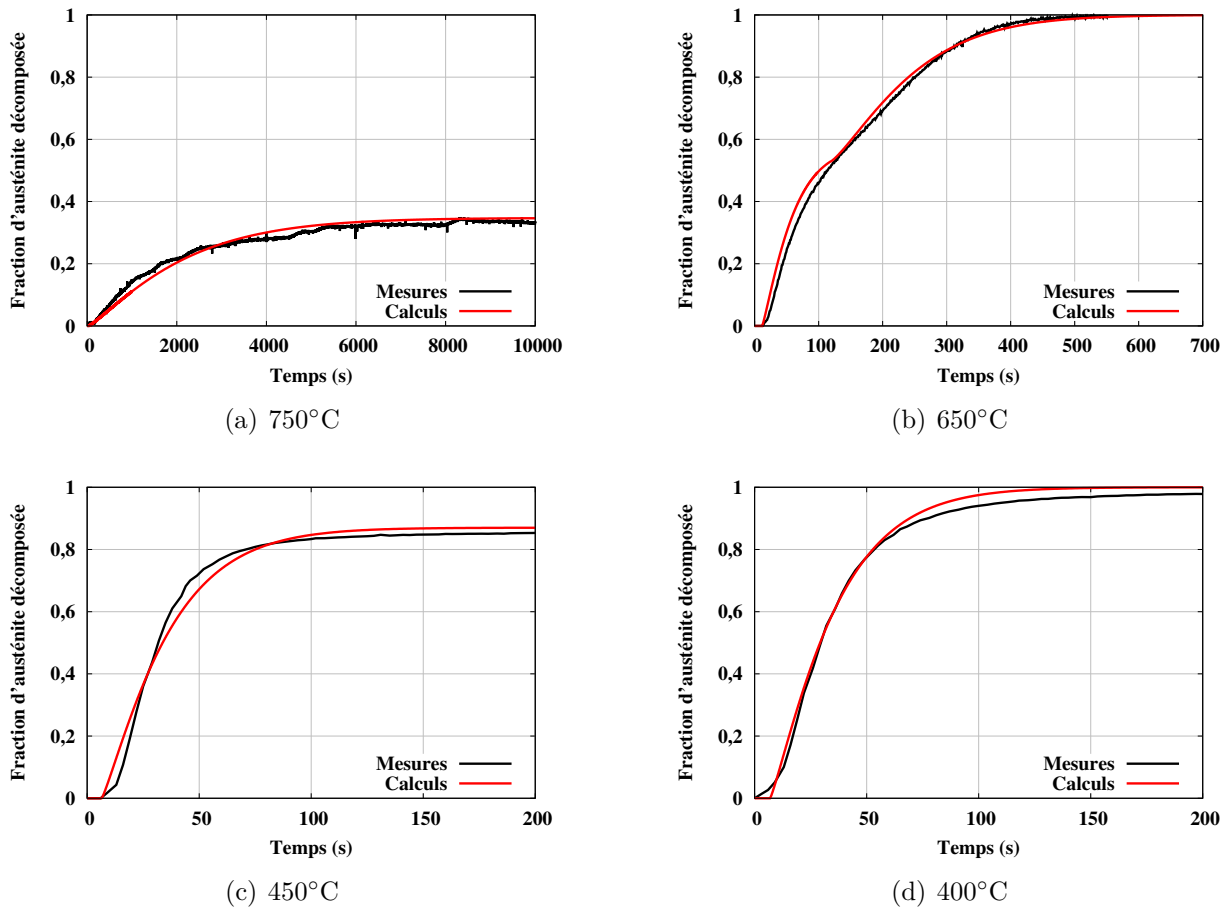


Fig. IV.11: Comparaison calcul/expérience (dilatométrie) des cinétiques isothermes de l'acier de base dans le domaine intercritique (a), ferrito-perlitique (b) et bainitique ((c) et (d)).

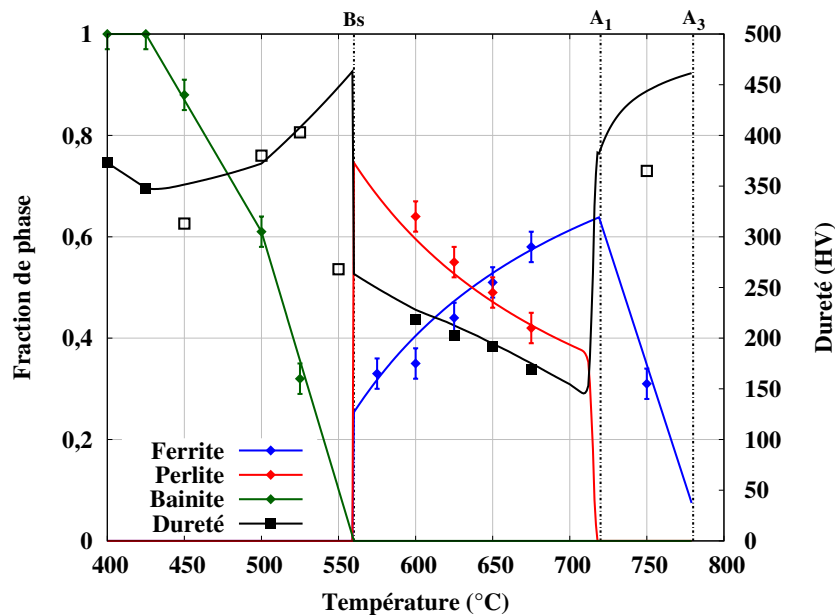


Fig. IV.12: Fractions de constituants en fin de transformation isotherme et duretés à température ambiante de l'acier de base. Comparaison calcul (lignes)/expérience (points). Les points de dureté non remplis correspondent aux cas où le retour à l'ambiante entraîne la formation de martensite (transformations isothermes incomplètes).

Dans le domaine bainitique, comme attendu, les fractions maximales de bainite formée sont correctement prédites grâce à la formule empirique introduite à la section IV.2.3.b. Cependant, des écarts sur les cinétiques qui s'accroissent lorsque la température de transformation s'éloigne de Bs sont à remarquer : à 300°C et aussi à 350°C, le temps d'incubation est trop faible et la cinétique est trop rapide en début de transformation. Ces écarts proviennent essentiellement des formules utilisées pour calculer le déplacement des courbes de transformations (équations IV.16 et IV.18) en fonction de la teneur en carbone. L'analyse des fonctions proposées par Kirkaldy montre que pour des températures de transformation bien inférieures à Bs, les débuts de transformation sont peu modifiés par rapport à l'acier de base. Il faut aussi souligner que pour appliquer le modèle, il est nécessaire d'extrapoler les courbes en C du diagramme TTT de l'acier de base en dessous de la température Ms de l'acier de base (380°C). Comme cela a été mentionné précédemment, les résultats présentés ici ont été obtenus en modifiant les coefficients associés à la teneur en carbone dans le modèle de Kirkaldy (équations IV.16 et IV.18). Les duretés calculées sont proches de l'expérience dans le domaine bainitique. Cela valide la formule empirique introduite à l'équation IV.31.

Les simulations sur l'acier enrichi à 0,57%_mC ont permis d'évaluer la prise en compte par le modèle d'une variation de teneur en carbone. Les prédictions sont satisfaisantes sur l'ensemble du domaine de température, à l'exception d'une surestimation des vitesses de transformation aux basses températures (300 et 350°C) dans le domaine bainitique en début de transformation.

IV.3.2. Cinétiques en conditions anisothermes

Les cinétiques de transformations de phases ont été déterminées expérimentalement par dilatométrie pour l'acier de base et pour l'acier enrichi à 0,57%_mC au cours de refroidissements continus à vitesse constante ainsi que les microstructures et duretés finales (après refroidissement). Le détail des expériences et de leur exploitation ainsi que les analyses microstructurales sont données dans l'annexe 5. Nous présentons ici les comparaisons calcul-expérience.

IV.3.2.a. Acier de base

Les figures IV.15 et IV.16 comparent les simulations aux expériences pour différentes vitesses de refroidissement.

Pour un refroidissement à 0,5°C.s⁻¹ (figure IV.15(a)), le modèle prédit bien le début de transformation ferritique. La cinétique ferritique calculée est en revanche trop lente. Ainsi, le taux final de ferrite est sous-estimé. D'après les observations microstructurales, il n'y a pas de perlite en fin de refroidissement alors que le calcul en prédit un taux de 8,7%. Dans le domaine bainitique, le modèle prédit correctement le début de transformation et la cinétique. Le taux final de bainite calculé (20,3%) est comparable à l'expérience (14%). Le modèle prédit donc relativement bien l'effet d'enrichissement de l'austénite en carbone (d'environ 0,52%_m) par la transformation ferritique préalable, même si le taux de ferrite est sous-estimé par le calcul. Le début de transformation martensitique est fortement affecté par la formation de ferrite pro-eutectoïde et de bainite : expérimentalement le début de transformation martensitique est estimé à 230°C. Le calcul surestime l'effet probablement du fait de la surestimation du taux de bainite. Il est également possible de noter que la progression de la transformation martensitique est trop rapide par rapport à l'expérience. L'écart peut provenir en partie de l'exploitation de la courbe de dilatométrie qui présente des incertitudes. Il peut aussi provenir du refroidissement lent en dessous de la température Ms qui peut entraîner une stabilisation de l'austénite non prise en compte dans le modèle.

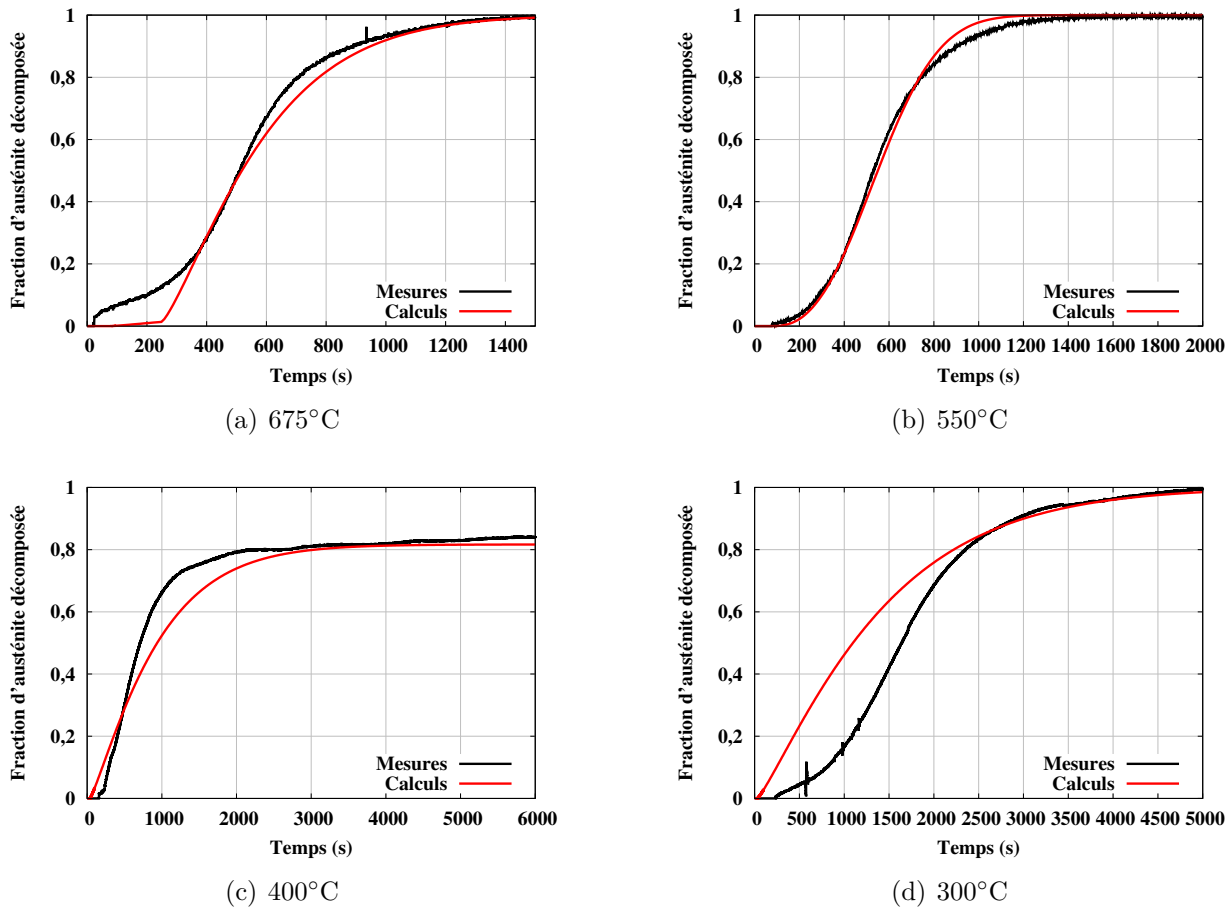


Fig. IV.13: Comparaison calcul/expérience (dilatométrie) des cinétiques isothermes de l'acier à 0,57%_mC dans le domaine ferrito-perlitique (a), perlitique (b) et bainitique((c) et (d)).

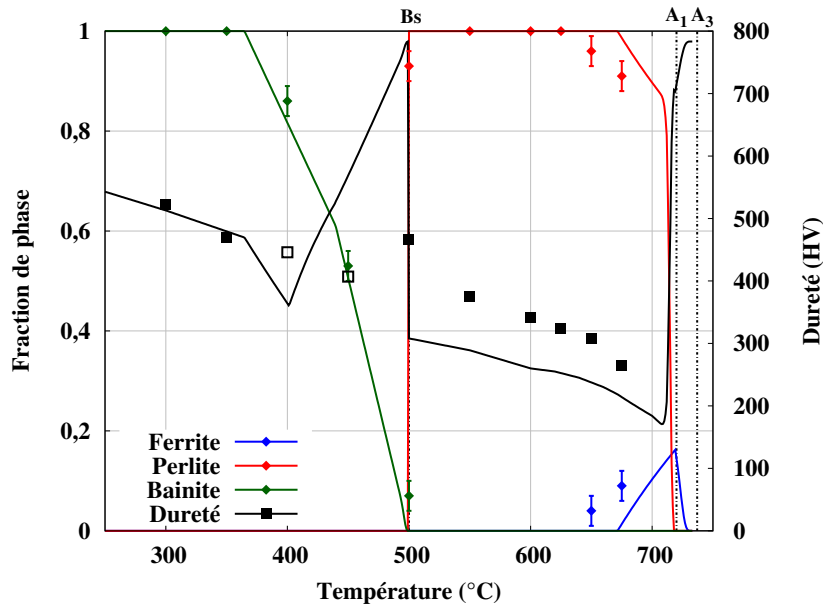


Fig. IV.14: Fractions de constituants en fin de transformation isotherme et duretés à température ambiante de l'acier à 0,57%_mC. Comparaison calcul (lignes)/expérience (points). Les points de dureté non remplis correspondent aux cas où le retour à l'ambiante entraîne la formation de martensite (transformations isothermes incomplètes).

Pour un refroidissement à 2°C.s^{-1} (figure IV.15(b)), les observations sont similaires au cas précédent pour la transformation ferrito-perlitique : la température de début est correctement calculée mais la cinétique calculée est trop lente et la fraction finale de ferrite est sous-estimée. Ceci conduit à une température de début de transformation bainitique calculée surestimée par rapport à l'expérience et à une cinétique bainitique calculée trop lente. Concernant la transformation martensitique, il est difficile de déterminer la température M_s d'après la courbe dilatométrique mais il semble néanmoins que le calcul surestime la variation de température M_s liée à la formation de bainite préalable.

À $10^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ (figure IV.15(c)), une cinétique bainitique trop lente est également calculée qu'il est possible de rattacher à un début de transformation bainitique calculé surestimé. Cependant les températures de début et de fin de transformation sont en accord avec l'expérience.

La figure IV.16 montre les fractions de constituants obtenues pour une gamme de vitesses de refroidissement plus étendue ainsi que les duretés associées. De manière attendue, les constituants ferrite et perlite sont favorisés aux faibles vitesses de refroidissement. L'augmentation de la vitesse de refroidissement fait augmenter successivement le taux final de bainite puis de martensite. À l'exception du taux de ferrite à $0,5^{\circ}\text{C.s}^{-1}$, les écarts entre calcul et expérience ne dépassent pas 10%. Les écarts de dureté, quant à eux, ne dépassent pas 50 HV, sauf pour le cas d'une transformation entièrement martensitique (refroidissement à $50^{\circ}\text{C.s}^{-1}$) où l'écart est plus important. Cet écart provient de la relation empirique reliant dureté de la martensite et teneur en carbone selon l'approche de Krauss [176] (équation IV.32) Notre choix des paramètres résulte d'un compromis entre différentes expériences.

IV.3.2.b. Acier à 0,57%_mC

Pour l'acier enrichi en carbone à 0,57%_mC, deux vitesses de refroidissements continu ont été réalisées expérimentalement : 0,5 et 2°C.s^{-1} .

À $0,5^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ (figure IV.17(a)), de la perlite est majoritairement formée. Le temps d'incubation et la cinétique perlitique sont correctement prédits, sauf en fin de transformation. La cinétique calculée est trop rapide entre 575 et 550°C ce qui conduit à surestimer la fraction de perlite d'environ 10%. Le modèle prévoit également la formation d'une faible fraction de bainite qui n'est pas détectée sur le signal dilatométrique ni par les observations microstructurales. La température M_s est correctement prédite à 219°C .

À 2°C.s^{-1} (figure IV.17(b)), le modèle prévoit une transformation majoritairement martensitique. Il prévoit également la formation d'une faible fraction de bainite qui n'a pas été détectée sur la courbe dilatométrique. L'avancement de la transformation martensitique est bien décrit comme attendu car les paramètres de la loi de Koistinen-Marburger ont été déterminés directement sur la courbe expérimentale de l'acier à 0,57%_mC.

La figure IV.18 montre les fractions de constituants et les duretés en fonction de la vitesses de refroidissement. Pour les deux vitesses de refroidissement considérées expérimentalement, les écarts entre calcul et expérience sont limités. Par rapport à l'acier de base, la teneur en carbone plus élevée a réduit fortement les taux de ferrite et de bainite. On forme majoritairement soit de la perlite, soit de la martensite.

IV.4. Prise en compte des effets de l'azote

IV.4.1. Description du modèle de calcul

L'approche utilisée pour prédire l'influence de la teneur en carbone sur les cinétiques ne peut être transposée au cas d'un enrichissement en l'azote pour l'acier étudié. Comme

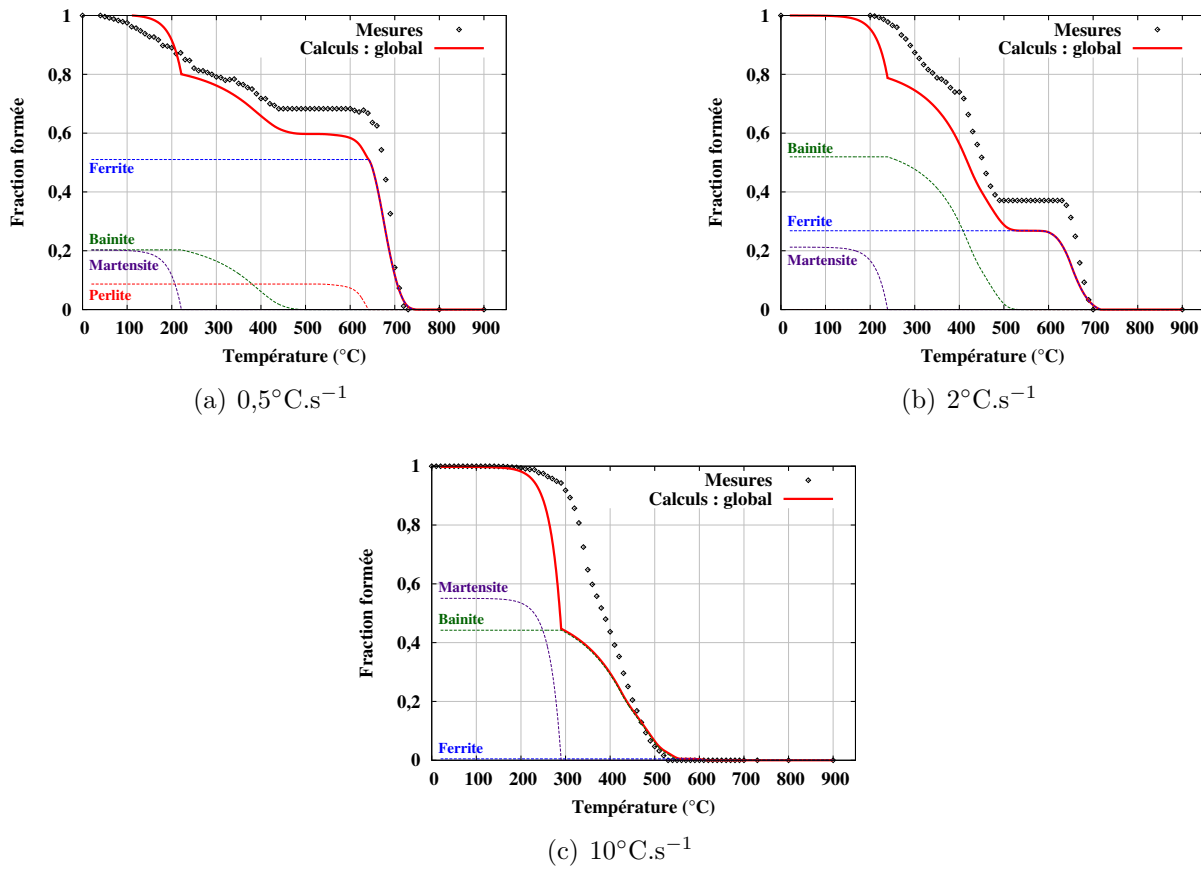


Fig. IV.15: Comparaison à l'expérience des simulations de cinétiques de transformations au cours de refroidissements continus linéaires sur l'acier de base.

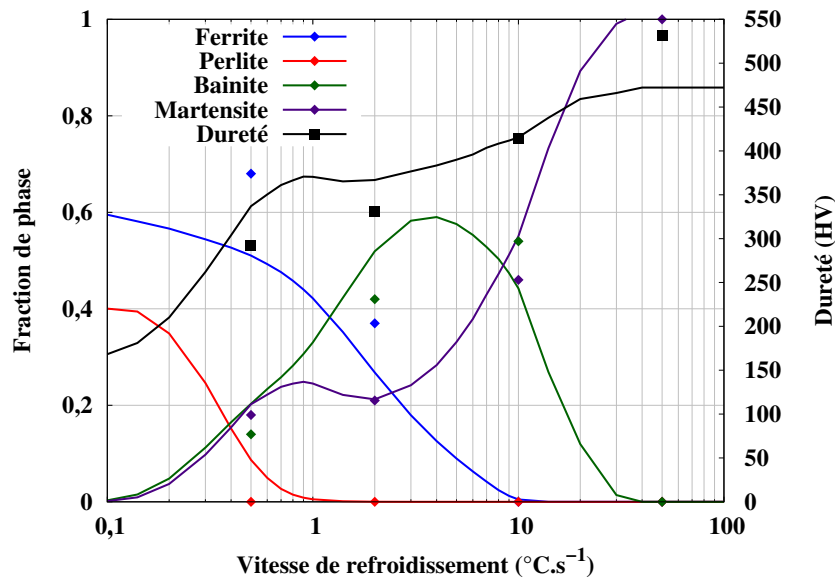


Fig. IV.16: Fractions de constituants et dureté en fin de refroidissement continu calculées pour l'acier de base en fonction de la vitesse de refroidissement (lignes). Comparaison aux valeurs expérimentales (points).

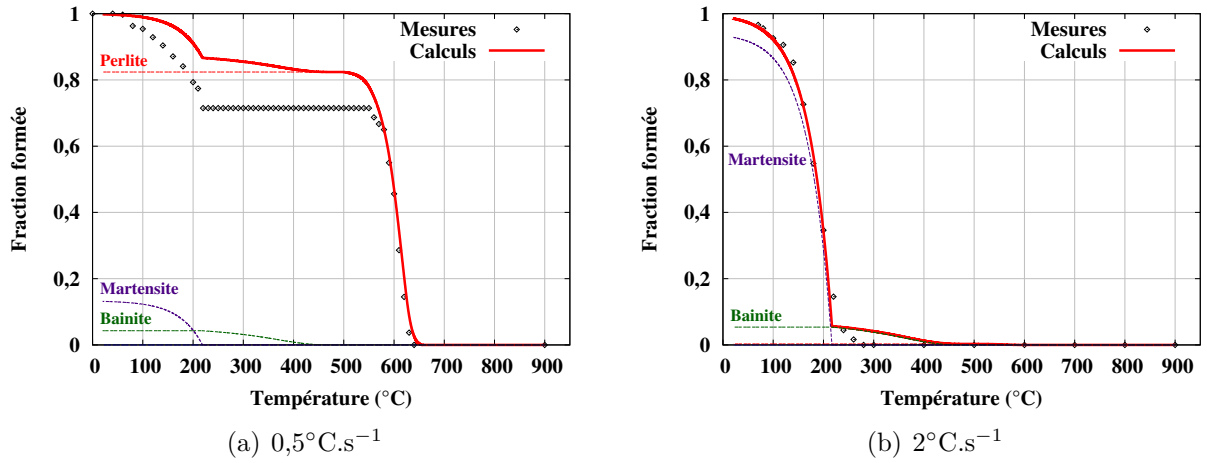


Fig. IV.17: Comparaison à l'expérience des simulations de cinétiques de transformations au cours de refroidissements continus linéaires sur l'acier à $0,57\%_m\text{C}$.

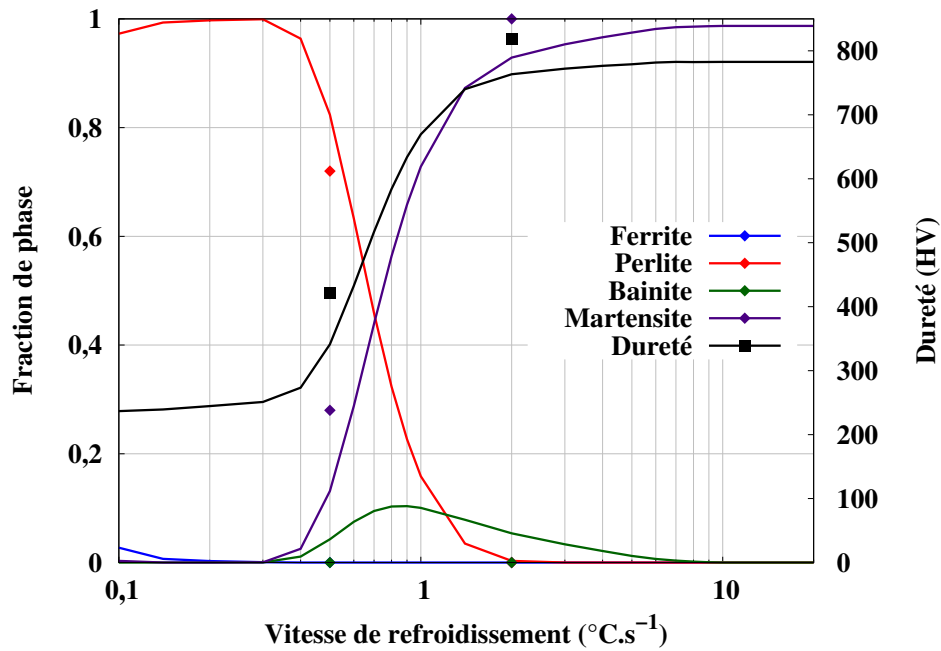


Fig. IV.18: Fractions de constituants et dureté en fin de refroidissement continu calculées pour l'acier à $0,57\%_m\text{C}$ en fonction de la vitesse de refroidissement (lignes). Comparaison aux valeurs expérimentales (points).

montré au chapitre précédent, la précipitation de nitrures CrN pendant l'enrichissement a pour effet d'accélérer les cinétiques. Le modèle précédent ne pourrait en effet servir qu'à décrire un éventuel ralentissement des cinétiques par l'azote γ -gène en solution solide. Le chapitre précédent a aussi montré que de nombreuses questions demeurent quant aux mécanismes de transformations de phases en présence d'azote. Davantage d'observations sont nécessaires pour servir de base à une modélisation plus physique.

C'est pourquoi, une approche simple de modélisation a été entreprise. Deux domaines de température ont été distingués :

- Le domaine haute température (entre A_3 et B_s) avec formation de grains de ferrite équiaxes, de nouveaux CrN en platelets nanométriques dans la ferrite, de perlite et de cémentite.
- Le domaine bainitique (entre B_s et M_s) avec formation d'une ferrite bainitique très fine suivie de la formation de CrN et de cémentite.

Dans le domaine haute température, la cinétique globale d'un composant unique appelé constituant "haute température" est décrite, il est noté HT et sa cinétique isotherme est décrite selon l'équation :

$$dy_{HT} = y_{HT}^{\text{MAX}}(T) \cdot (1 - \xi_{HT}) \cdot d\xi_{HT}^e \quad (\text{IV.33})$$

Dans le domaine bainitique, la cinétique isotherme est décrite selon l'équation :

$$dy_B = (1 - y_{HT}) \cdot y_B^{\text{MAX}}(T) \cdot (1 - \xi_B) \cdot d\xi_B^e \quad (\text{IV.34})$$

L'influence de la concentration en azote et en carbone sur les cinétiques dans ces deux domaines de température sera empiriquement décrite. Les simulations anisothermes s'appuieront toujours sur une hypothèse d'additivité pour l'incubation et la progression des transformations.

Enfin, la transformation martensitique sera toujours décrite par la relation de Koistinen-Marburger (équation IV.12).

IV.4.2. Mise en donnée du modèle

IV.4.2.a. Détermination des paramètres des lois cinétiques

Les paramètres cinétiques n_i et k_i de la loi de JMAK ont été déterminés à partir des courbes dilatométriques de manière identique à celle décrite à la section IV.2.1. Les valeurs du paramètre n pour les deux domaines de transformations sont de : $n_{HT}=1,08$ et $n_B=1,12$. Ces valeurs sont considérées constantes en fonction de la composition ainsi que de la température de transformation.

IV.4.2.b. Paramètres associés à la formation du constituant "haute température"

► Température caractéristique

La formation du constituant "haute température" peut se produire en dessous de la température A_3 qui est calculée selon l'équilibre thermodynamique au moyen du logiciel ThermoCalc[®] (base de données *TCFe7*). Les calculs thermodynamiques tiennent compte de la présence de nitrures CrN dans le système. La figure IV.19 montre la température A_3 en fonction de la teneur en carbone, pour différentes teneurs fixées en azote. Ces courbes sont tabulées en données d'entrée.

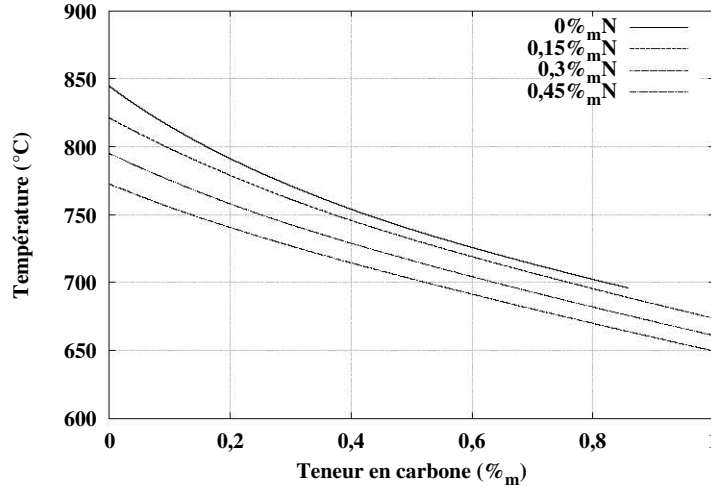


Fig. IV.19: Température A_3 en fonction de la teneur en carbone et pour différentes teneurs en azote fixées (logiciel ThermoCalc[®], base de données TCFE7).

La fraction maximale du constituant "haute température" est considérée constante et égale à 1 dans l'ensemble du domaine de température A_3 -Bs. En effet, aucune transformation incomplète n'a été observée en présence d'azote.

► Paramètres cinétiques

D'après les expériences, le temps d'incubation td_{HT} dépend peu de la teneur en carbone et en azote. Le coefficient n_{HT} est considéré indépendant de la température et de la composition.

Il a été remarqué que le temps d'incubation est très peu sensible à la teneur en carbone et en azote. De manière identique à l'approche adoptée pour les aciers au carbone, les périodes d'incubation moyennes du constituant haute température en fonction de la température de maintien sont intégrées en tant que données d'entrée du modèle. En effet la morphologie du constituant haute température reste identique sur l'ensemble des conditions testées. Dans le domaine haute température, des cinétiques sensiblement plus rapides ont été mesurées dans les aciers enrichis en azote, par rapport aux aciers enrichis en carbone+azote (voir section III.3.4). Pour en rendre compte, le paramètre cinétique k_{HT} est modifié empiriquement en fonction de la teneur en carbone, selon la formule suivante :

$$\ln k_{HT} = \ln k_{HT}^0(T) - 1,5 \cdot (\%_m C - 0,1) \quad (IV.35)$$

Où k_{HT}^0 correspond au coefficient cinétique déterminé pour l'acier enrichi en azote qui a une composition nominale en carbone de 0,1%_m. Il est important de préciser que la variation du paramètre k_{HT} n'a pas pu être corrélée à la teneur en azote.

IV.4.2.c. Paramètres associés à la transformation bainitique

La température Bs des aciers enrichis en azote et en carbone+azote n'a pu être déterminée avec autant de précision que pour les aciers au carbone. Au regard du manque de données expérimentales, cette température est supposée constante quelle que soit la teneur en azote et est fixée à 475°C.

En ce qui concerne les paramètres cinétiques de la loi de JMAK de la bainite, ils sont supposés constants en fonction de la teneur en carbone et en azote. En effet, à partir des données expérimentales, il n'a pas été possible de trouver une corrélation avec les teneurs

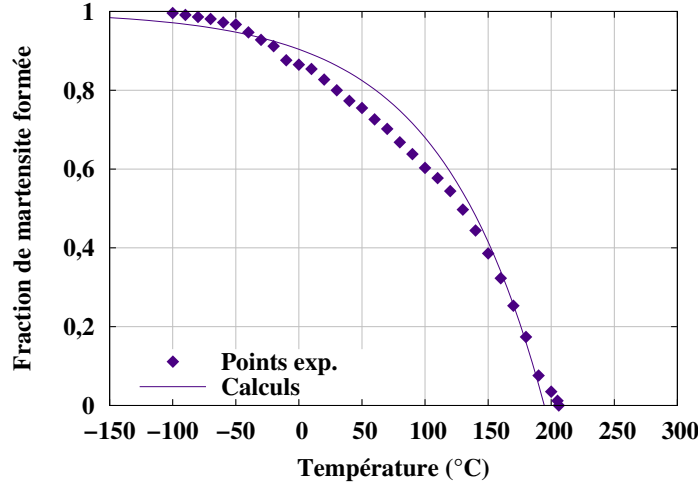


Fig. IV.20: Comparaison des courbes de progression expérimentale et calculée de la transformation martensitique d'un acier à 0,59%_mC et 0,41%_mN.

en carbone et en azote. Ils ont été ajustés pour représenter au mieux les cinétiques mesurées expérimentalement à une température donnée comme cela sera montré par la suite. Par ailleurs, la transformation bainitique est considérée complète sur l'ensemble du domaine de température (entre Bs et Ms).

IV.4.2.d. Paramètres associés à la transformation martensitique

Les paramètres de la loi de Koistinen-Marburger (α et Ms) sont considérés indépendants de la teneur en azote (mais restent dépendants de la teneur en carbone). Cette hypothèse provient du fait qu'à partir de l'expérience, il n'a pas été possible d'établir la variation de température Ms avec la teneur en azote telle qu'attendue et mise en évidence dans la littérature [75, 76]. En effet, une seule expérience dans le cas de l'acier enrichi en carbone+azote est disponible, qui donne une température Ms proche de la température Ms de l'acier à 0,57%_mC. De plus, pour les aciers enrichis en azote, les vitesses de refroidissement appliquées expérimentalement n'ont pas permis de mesurer la température Ms (les vitesses critiques de trempe sont très élevées dans ce cas). La figure IV.20 montre le calcul de l'avancement de la transformation pour l'acier à 0,59%_mC et 0,41%_mN en comparaison à la courbe expérimentale.

IV.4.2.e. Calcul de la dureté

Un calcul empirique de la dureté est introduit pour les aciers contenant de l'azote. La figure IV.21 présente les mesures de dureté en fonction de la température de maintien isotherme et pour les deux types d'enrichissement. La dureté dépend de la température de transformation et de la teneur en carbone. Aucune corrélation avec la teneur en azote n'a été trouvée. On utilise les lois empiriques suivantes, représentées graphiquement en figure IV.21 :

$$HV_{HT} = -1,757T + 1448,5 + 257(\%_m C^{\text{eff.}} - 0,1) \quad (\text{IV.36})$$

$$HV_B = -0,3842T + 801,7 + 257(\%_m C^{\text{eff.}} - 0,63) \quad (\text{IV.37})$$

Avec T exprimé en °C. En l'absence de mesures de dureté de bainite pour les aciers niturés, on applique le même décalage proportionnel à la teneur en carbone dans le domaine bainitique que dans le domaine haute température.

Pour la dureté de la martensite, la seule donnée expérimentale disponible a été utilisée pour ajouter un terme dépendant de la concentration en azote dans la formule empirique

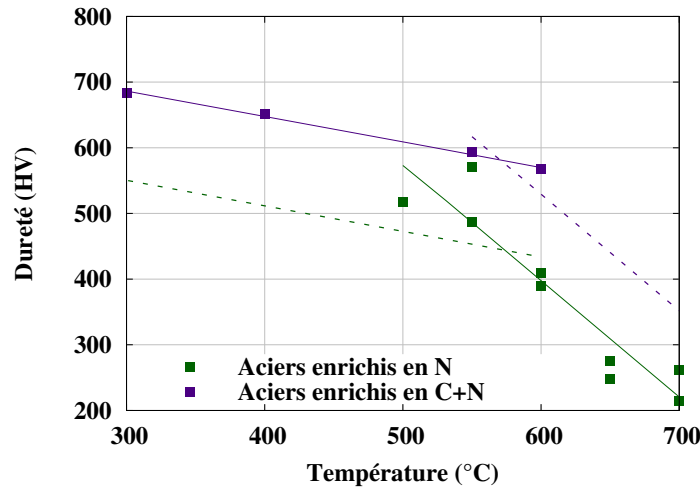


Fig. IV.21: Duretés en fonction de la température de transformation pour les différents aciers contenant de l'azote. Les points indiquent les mesures et les droites correspondent aux fonctions affines utilisées pour le calcul de la dureté.

de Krauss (cf. équation IV.32). La nouvelle expression est la suivante :

$$Hv_M = 81 + 1737\%_m C - 612\%_m C^2 - 428\%_m C^3 + 500\%_m N \quad (\text{IV.38})$$

IV.4.3. Cinétiques en conditions isothermes

Les cinétiques isothermes calculées pour les aciers enrichis en azote sont comparées à l'expérience en figure IV.22, pour des températures de 700, 650, 600 et 400°C. Les vitesses de transformation sont assez correctement prédites dans le domaine 0-70% de transformation du fait que les paramètres cinétiques de la loi de JMAK ont été ajustés au mieux dans ce domaine par rapport aux expériences. Les cinétiques peuvent différer d'une expérience à l'autre à cause des disparités de composition entre échantillons. Les paramètres cinétiques ont été établis de manière à calculer pour chaque température une cinétique située au sein du faisceau de courbes expérimentales. Dans le domaine haute température, notamment à 700°C, des écarts sont observés au delà de 60% de transformation car le modèle actuel ne décrit pas la deuxième étape de la transformation qui est beaucoup plus lente que la première. Pour la transformation bainitique, hormis les écarts déjà mentionnés qui sont liés aux différences de composition chimique des échantillons, les écarts en fin de transformation proviennent du fait de considérer une transformation complète.

Les simulations isothermes sur les aciers enrichis en carbone+azote sont comparées à l'expérience en figure IV.23. Dans le domaine haute température, le temps d'incubation est légèrement sous-estimé et le ralentissement des cinétiques surestimé au delà de 60% de transformation. Dans le domaine bainitique, les écarts entre cinétiques calculées et expérimentales sont similaires à ceux obtenus pour les aciers enrichis en azote.

IV.4.4. Cinétiques en conditions anisothermes

Pour les aciers enrichis en azote, deux simulations de refroidissement continu à 0,5 et 2°C.s⁻¹ sont comparées à l'expérience en figure IV.24. Pour les aciers enrichis en carbone+azote, une simulation à 2°C.s⁻¹ est présentée en figure IV.24(c). Les cinétiques globales et les microstructures finales prédites sont conformes à l'expérience. En effet on prédit pour les trois simulations la formation du constituant "haute température" exclusivement, en accord avec les observations microstructurales (voir annexe 5). La température de début de transforma-

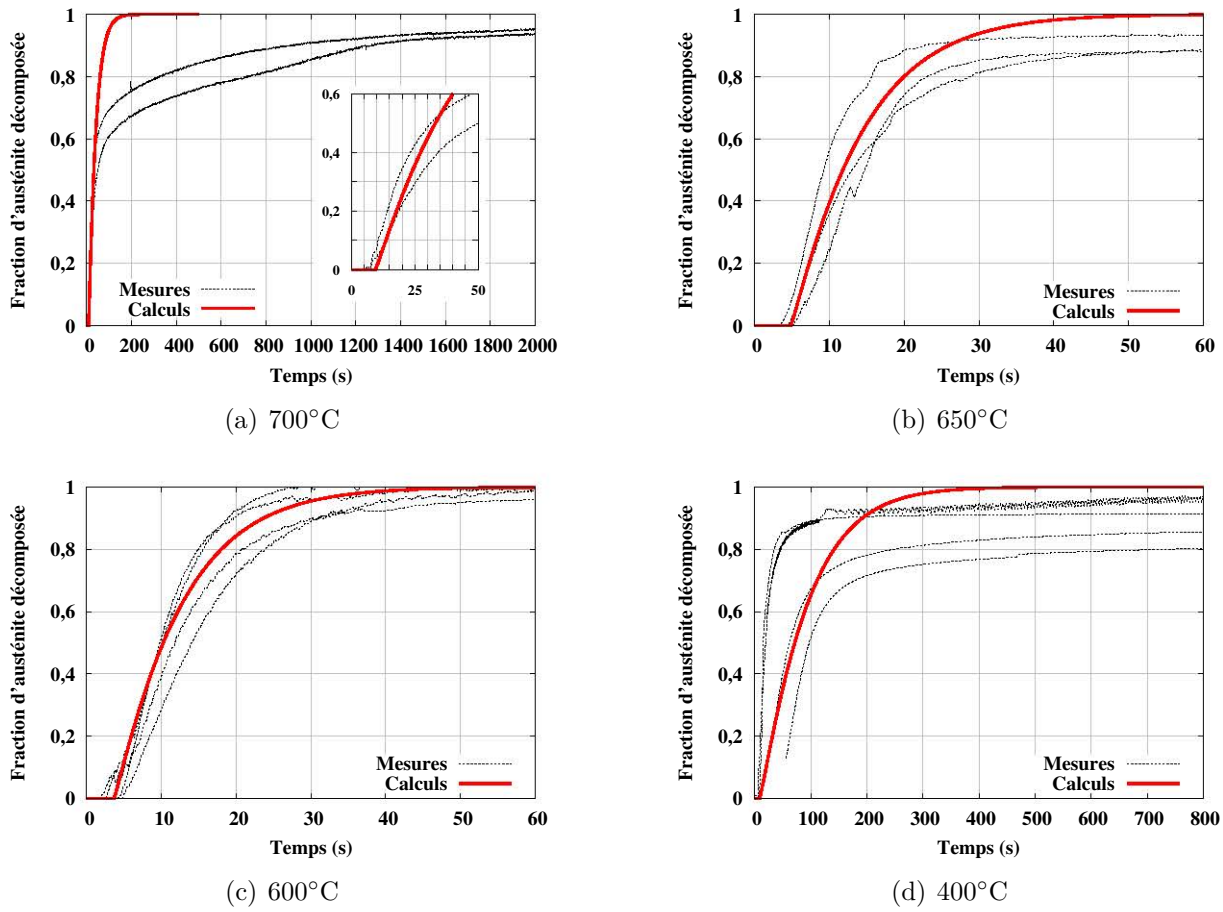


Fig. IV.22: Comparaison entre calcul et expérience des cinétiques isothermes de l'acier enrichi en azote dans le domaine haute température ((a), (b) et (c)) et bainitique (d). Les calculs sont effectués en considérant une teneur en carbone de $0,1\%_m C$.

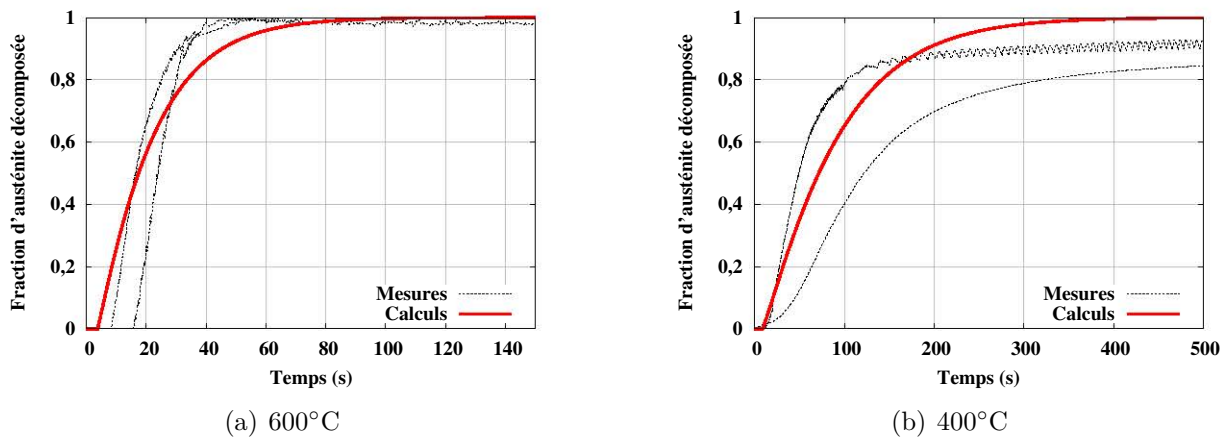
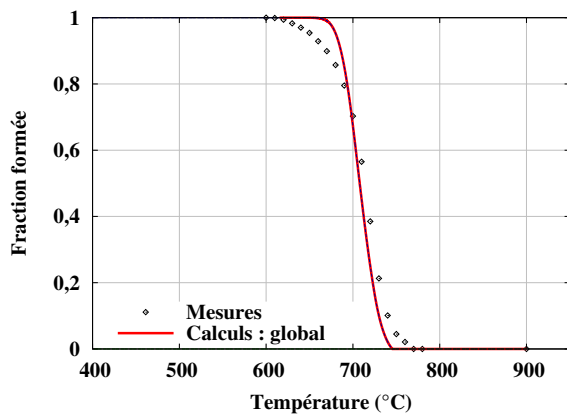


Fig. IV.23: Comparaison entre calcul et expérience des cinétiques isothermes de l'acier enrichi en carbone+azote dans le domaine haute température (a) et bainitique (b). Les calculs sont effectués en considérant une teneur en carbone de $0,63\%_m C$.

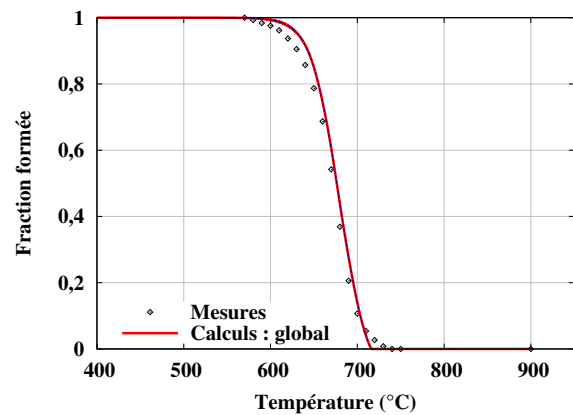
tion est cependant sous-estimée pour l'acier enrichi en azote. Cette sous-estimation provient des temps d'incubation très courts et difficiles à mesurer précisément. Par ailleurs, le modèle prévoit une cinétique trop rapide en fin de transformation pour l'acier enrichi en azote et la vitesse de refroidissement la plus lente. Cela provient probablement du ralentissement des cinétiques en fin de transformation dans le domaine haute température dans les aciers nitrurés, qui n'est pas décrit par le modèle.

Le calcul sur l'acier enrichi en carbone+azote montre bien le ralentissement de la formation du constituant haute température, lié à la teneur plus élevée en carbone. On voit néanmoins une surestimation de la vitesse de transformation dans les premiers 10% de transformation.

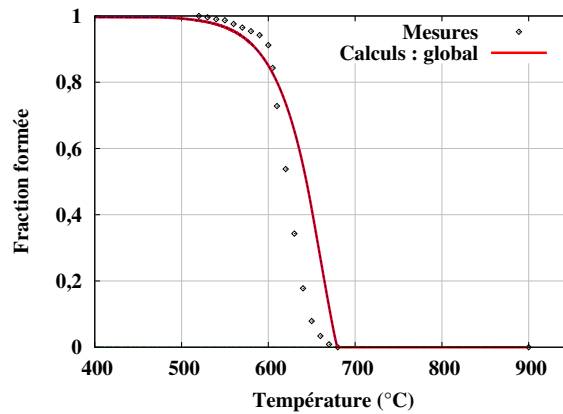
La figure IV.25 montre les taux de constituants finaux et les duretés calculés en fonction de la vitesse de refroidissement pour les aciers enrichis en azote et carbone+azote. Les constituants formés majoritairement sont le constituant haute température et la martensite. Le taux de bainite ne dépasse jamais 2%. La vitesse critique de trempe pour former uniquement de la martensite est de $50^{\circ}\text{C.s}^{-1}$. Comme attendu, la teneur en carbone plus élevée dans l'acier enrichi en carbone+azote ($0,63\%_m$ au lieu de $0,1\%_m$) rend possible la formation de la martensite pour des vitesses plus faibles. Pour l'acier enrichi en carbone+azote, la transformation martensitique est incomplète à la température ambiante, en accord avec nos résultats expérimentaux (figure IV.20). Les duretés calculées sont plus élevées pour l'acier



(a) Acier à $0,12\%_m\text{C} - 0,27\%_m\text{N}^\gamma - 0,5^{\circ}\text{C.s}^{-1}$



(b) Acier à $0,12\%_m\text{C} - 0,27\%_m\text{N}^\gamma - 2^{\circ}\text{C.s}^{-1}$



(c) Acier à $0,59\%_m\text{C} - 0,41\%_m\text{N}^\gamma - 2^{\circ}\text{C.s}^{-1}$

Fig. IV.24: Comparaison calcul/expérience des cinétiques de transformations au cours de refroidissements continus. Aciers enrichis en azote et en carbone+azote.

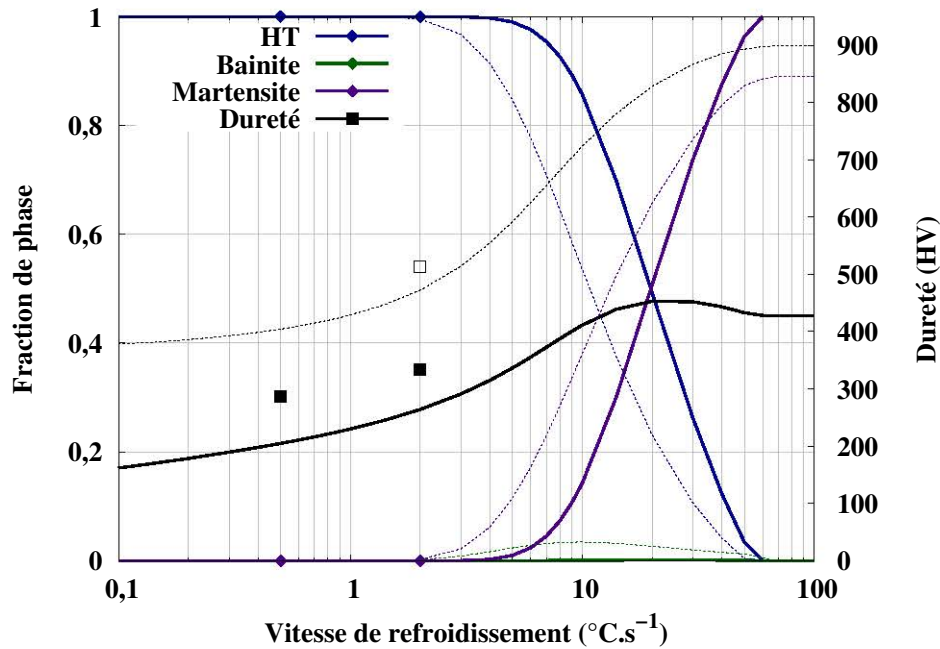


Fig. IV.25: Fractions de constituants finaux et duretés calculées en fonction de la vitesse de refroidissement continu (lignes) et comparaison à l'expérience (points). Aciers enrichis en azote (lignes continues, $\%_m C=0,1$) et carbone+azote (lignes pointillées, $\%_m C=0,63$).

enrichi en carbone+azote que pour l'acier enrichi en azote. Une légère diminution de la dureté pour des vitesses supérieures à $20^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ est remarquée pour l'acier enrichi en azote. Cela provient des formules utilisées pour calculer la dureté des différents constituants. La dureté calculée est sous-estimée pour les trois points expérimentaux. Pour les vitesses de refroidissement de $0,5$ et 2°C.s^{-1} , la transformation conduit à la formation unique du constituant "haute température" dans les deux aciers. La sous-estimation des duretés peut être attribuée au fait que les données de dureté utilisées ont été mesurées après un maintien isotherme à une température donnée (transformation complète) et que l'état de précipitation des nitrures CrN (en platelets dans la ferrite) pendant le refroidissement continu est certainement différent et peut conduire à une dureté plus élevée.

IV.5. Application : échantillons à gradients de composition chimique

Le modèle de calcul des cinétiques de transformations de phases a pour finalité de prédire des profils de microstructure et de dureté au sein de pièces massives enrichies en carbone et/ou en azote depuis la surface. C'est pour se rapprocher de ces conditions que le modèle a été appliqué au refroidissement d'échantillons à gradient de composition en carbone et azote. Les calculs sont comparés à des mesures réalisées sur des éprouvettes à géométrie simple. L'objectif, dans des travaux futurs, sera de coupler ces calculs à des simulations de champs de températures et de genèse des contraintes internes.

IV.5.1. Mise en œuvre expérimentale

Les traitements thermochimiques d'enrichissement superficiels ont été réalisés sur des éprouvettes parallélépipédiques d'acier de base prélevées dans le sens longitudinal à mi-rayon des lopins (cf figure I.1(b)). Ces éprouvettes ont pour dimensions $32 \times 15 \times 3$ mm, conduisant

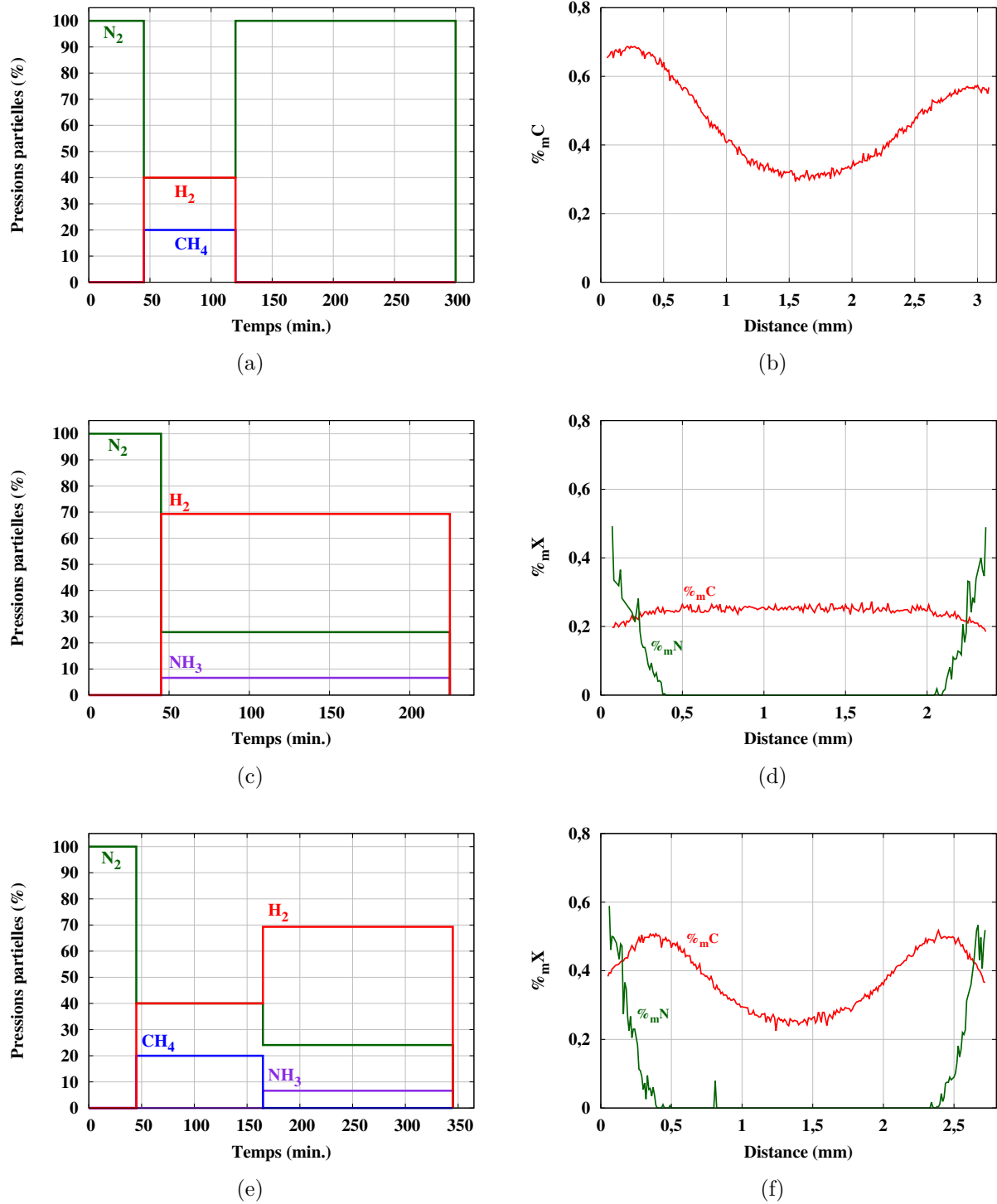


Fig. IV.26: Mise en œuvre expérimentale de l'élaboration d'échantillons à gradients chimiques. Cycles d'injection des gaz dans le réacteur pour les essais de cémentation (a), de nitruration (c) et de carbonitruration (e). Profils de composition chimiques en carbone et en azote sur les échantillons cémentés (b), nitruré (d) et carbonitruré (f) refroidis par trempe à l'huile.

à une surface d'échange avec l'atmosphère de $12,42 \text{ cm}^2$. Il est important de remarquer que les dimensions peuvent varier de quelques centaines de μm d'un échantillon à l'autre du fait du manque de précision de l'outil de prélèvement.

Des essais d'enrichissement dans le four à thermobalance de laboratoire ont été réalisés à une température de 900°C pour deux échantillons d'acier de base placés simultanément dans le four. Trois traitements d'enrichissement différents ont permis d'obtenir des couches enrichies en carbone, en azote et en carbone+azote, la composition des atmosphères ayant été définie à partir des travaux réalisés lors des enrichissements homogènes sur éprouvettes détaillés au chapitre II. En fin de cycle, les deux éprouvettes sont refroidies de deux manières différentes : la première est trempée dans un bac d'huile à température ambiante tandis que la seconde subit un refroidissement à l'air calme en dehors de l'enceinte du four.

La figure IV.26(a) présente l'évolution de la composition de l'atmosphère en entrée de four durant l'ensemble du traitement de cémentation. Après une étape de chauffage et d'homogénéisation en température réalisée dans une atmosphère de N_2 , l'étape d'enrichissement est réalisée avec une pression partielle de 20% de méthane de manière à obtenir une teneur en carbone à la surface proche de $0,6\%_m$. Une pression partielle de dihydrogène est par ailleurs maintenue durant cette étape afin de conserver un caractère réducteur de l'atmosphère pour limiter l'oxydation. L'étape de diffusion est réalisée sous diazote, sa durée a été définie arbitrairement à 3h. Le profil de composition mesuré dans le sens de l'épaisseur d'un échantillon trempé à l'huile en fin de cycle d'enrichissement (figure IV.26(b)) montre un enrichissement asymétrique de l'éprouvette de part et d'autre de la section. La teneur en carbone moyenne en surface est proche des $0,6\%_m\text{C}$ visés. Il est également important de remarquer que la teneur en carbone à cœur de l'éprouvette est supérieure à la teneur nominale de l'acier (qui est de $0,246\%_m$) du fait d'un apport conséquent de carbone en surface et/ou d'une phase de diffusion trop longue ayant conduit à un enrichissement en carbone dans l'ensemble du volume de l'éprouvette.

L'essai de nitruration a été conduit en pilotant la composition de l'atmosphère pour obtenir un Kn de $2.10^{-3} \text{ atm}^{-0,5}$ (figure IV.26(c)). La teneur en azote obtenue en surface des éprouvettes est alors de $0,53\%_m$. Cette teneur a été confirmée expérimentalement par la mesure du profil de composition en azote sur une section de l'éprouvette trempée à l'huile (figure IV.26(d)) qui montre une teneur en azote à la surface de l'ordre de $0,5\%_m$. Le profil présenté correspond à l'azote en solution solide. En effet, les pics correspondant aux nitrures formés à haute température ont été écartés pour une meilleure lisibilité. La mesure du profil carbone montre de manière attendue une légère décarburation de la surface de l'éprouvette. La profondeur de décarburation correspond à la profondeur où il y a enrichissement en azote.

Pour l'essai de carbonitruration, les conditions d'enrichissement en carbone et en azote décrites précédemment ont été appliquées successivement (figure IV.26(e)). L'étape de diffusion du carbone du traitement de cémentation est substituée par l'étape d'enrichissement en azote lors du traitement de carbonitruration. La mesure du profil de composition en azote sur l'éprouvette trempée à l'huile (figure IV.26(f)) montre des teneurs et une profondeur d'enrichissement équivalentes à celles obtenues sur l'échantillon nitruré. Le profil carbone est symétrique contrairement à ce qui a été observé sur l'échantillon cémenté. Le maximum de teneur en carbone se situe à une profondeur d'environ $0,4 \text{ mm}$, les zones plus proches de la surface étant légèrement décarburées du fait de l'enrichissement en azote réalisé postérieurement à l'enrichissement en carbone.

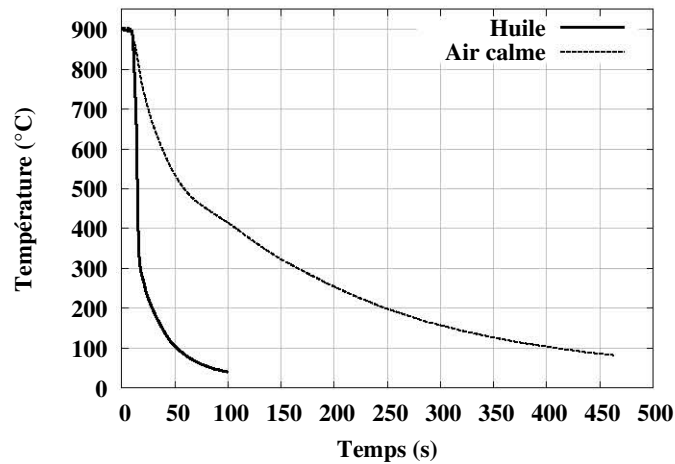


Fig. IV.27: Évolutions de la température au cours du temps d'un échantillon refroidi par trempe huile et à l'air calme. Les courbes correspondent à la moyenne des mesures des thermocouples placés à cœur et en surface de l'échantillon (à mi-hauteur).

IV.5.2. Paramètres d'entrée pour les simulations sur les échantillons à gradient

Pour les besoins du calcul, les lois de refroidissement des échantillons trempés à l'huile et refroidis à l'air depuis 900°C ont été mesurées sur une éprouvette d'acier de base de dimensions similaires à celles utilisées pour les essais d'enrichissement. Des thermocouples disposés à cœur et en surface de l'éprouvette ont permis de suivre l'évolution de température pour les deux types de refroidissement. Pour les deux cas testés (refroidissement à l'huile et à l'air), les écarts de température mesurés par les deux thermocouples sont faibles (au maximum de 50°C sur une courte durée). L'évolution de la température a donc été considérée homogène dans le volume des éprouvettes et la valeur moyenne des mesures à cœur et en surface a été prise en compte. La figure IV.27 présente ces lois de refroidissement moyennes utilisées comme données d'entrée.

Dans les simulations qui vont suivre, les autres données d'entrée sont les profils de concentration en carbone et en azote. Ceux-ci ayant été mesurés uniquement sur les éprouvettes ayant subi la trempe à l'huile, il est supposé que le profil est le même pour les éprouvettes refroidies à l'air ayant subi le même cycle d'enrichissement. Pour les profils de concentration en azote, les "spots" de concentration dus aux nitrures CrN ont été lissés afin de ne représenter que la teneur en azote en solution solide. Les profils ont été discrétisés avec un pas allant de 20 à 100 μm . Une simulation est faite en chaque point, avec pour données d'entrée les lois de refroidissement montrées en figure IV.27 et la concentration locale en carbone et en azote.

IV.5.3. Éprouvettes à gradient de concentration en carbone

Pour l'échantillon trempé à l'huile (figure IV.28(a)), le modèle prédit une structure martensitique dans l'ensemble de l'épaisseur. Le profil de dureté calculé est en bon accord avec les mesures. Cependant, le modèle prédit des duretés plus faibles que l'expérience près des surfaces de l'éprouvette. Elle provient de la diminution de la teneur en carbone près de la surface et d'une faible teneur en austénite résiduelle sur l'un des deux bords.

Pour l'échantillon refroidi à l'air, le profil de microstructure comprend deux zones distinctes. La microstructure est très majoritairement martensitique jusqu'à environ 0,75 mm de profondeur. Le cœur de l'éprouvette est quant à lui totalement bainitique. Le profil de

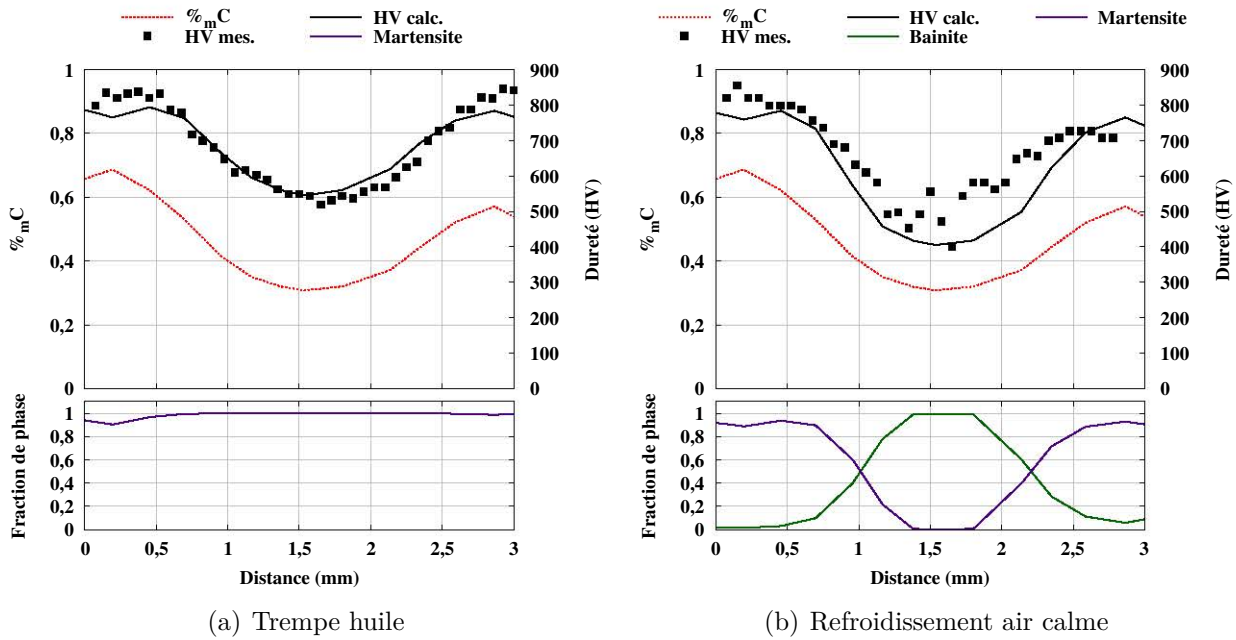


Fig. IV.28: Calcul des profils de microstructure et des duretés finales après refroidissement des éprouvettes cémentées et comparaison aux profils de dureté expérimentaux.

dureté est en accord avec les mesures, mais les écarts sont plus importants que précédemment. La dureté de la microstructure bainitique à cœur est en effet sous-estimée par le calcul, les mesures étant toutefois plus dispersées dans cette zone. Par ailleurs, les duretés calculées entre 0,75 et 1,5 mm sont trop basses. Il est possible d'attribuer ces écarts à des profils différents de concentration en carbone entre les deux éprouvettes trempée à l'huile et refroidie à l'air. En effet, le profil de teneur en carbone pris en compte pour le calcul correspond à celui mesuré sur l'éprouvette trempée à l'huile qui présente une épaisseur plus grande que celle refroidie à l'air calme. C'est également pour cette raison que le profil de dureté expérimental s'arrête à une profondeur plus faible que les profils calculés par le modèle.

IV.5.4. Éprouvettes à gradient de concentration en carbone et en azote

IV.5.4.a. Éprouvettes enrichies en azote uniquement

Pour l'échantillon trempé à l'huile (figure IV.29(a)), le calcul prédit une structure entièrement martensitique dans toute l'épaisseur. A cœur (en absence d'azote), la dureté est correctement calculée. Une augmentation de la dureté est prédite dans la zone à gradients de concentration en azote mais avec des niveaux plus faibles qu'expérimentalement. Ces écarts calcul-expérience peuvent être liés à une sous-estimation de la dureté de la martensite contenant du carbone et de l'azote.

Pour l'échantillon refroidi à l'air (figure IV.29(b)), le profil de microstructures calculé comprend deux zones. Dans la profondeur de diffusion de l'azote (jusqu'à 350 μm), le constituant "haute température" est majoritaire. Néanmoins, sa proportion décroît en profondeur quand la teneur en azote décroît et il apparaît une faible proportion de martensite (jusqu'à 2,5%). Ainsi dans la couche nitrurée, l'austénite se décompose majoritairement au-dessus de la température B_s , du fait des cinétiques de transformation de l'austénite rapides en présence d'azote. Sous la couche nitrurée, le modèle prédit une structure bainitique à 98,2%.

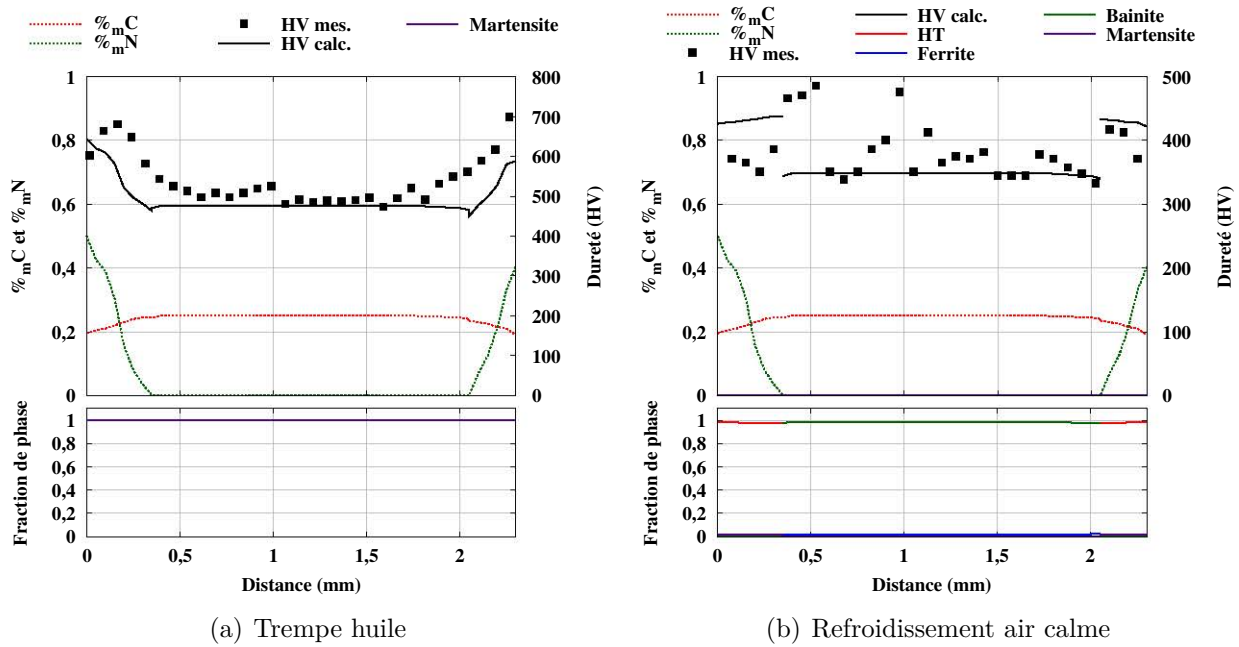


Fig. IV.29: Calcul des profils de microstructure et des duretés finales après refroidissement des éprouvettes nitrurées et comparaison aux mesures de dureté. HT correspond au constituant "Haute Température" formé en présence d'azote.

Le calcul prédit un profil de dureté avec deux paliers : le premier, d'une valeur plus élevée (420 HV en moyenne) correspondant à la couche nitrurée avec le constituant "haute température" et le second à la microstructure bainitique de l'acier de base (348 HV en moyenne). Le profil expérimental est difficile à interpréter car il montre des dispersions.

IV.5.4.b. Éprouvettes enrichies en carbone+azote

Le calcul prédit une transformation martensitique dans toute l'épaisseur de l'échantillon trempé à l'huile (figure IV.30(a)). Le profil de dureté calculé est en bon accord avec les mesures.

Le profil de microstructure prédit pour l'échantillon refroidi à l'air comprend trois zones (figure IV.30(b)). Comme pour l'échantillon nitruré, la microstructure est composée majoritairement de constituant "haute température" au sein de la couche de diffusion de l'azote (jusqu'à 350 et 420 μm de part et d'autre de l'épaisseur). Une faible proportion de bainite et de martensite est également calculée dans cette zone. Sous la couche enrichie en azote, une zone majoritairement martensitique est obtenue du fait de la teneur relativement élevée en carbone, faisant augmenter brusquement la trempabilité. À cœur de l'éprouvette, la structure est majoritairement bainitique. Il est remarquable que la dureté sous la couche nitrurée est plus élevée que dans la couche nitrurée. Il en résulte une discontinuité dans le profil de dureté calculé. Les mesures effectuées montrent aussi une augmentation de la dureté sous la couche nitrurée (notamment du côté gauche de la figure). Par contre du côté droit, le calcul sous-estime les duretés dans la couche nitrurée : ceci pourrait être rattaché à la prévision non satisfaisante des duretés du constituant "haute température" en conditions anisothermes à partir de données isothermes tel qu'évoqué précédemment (section IV.4.2.e) mais il faut aussi tenir compte du fait que nous ne connaissons pas le profil de teneur en azote réel pour cet échantillon. En absence d'azote, l'allure du profil de dureté est correcte mais les duretés calculées sont sous-estimées par rapport aux mesures. Une telle sous-estimation de la dureté a déjà été observée pour la microstructure bainitique dans l'éprouvette cimentée.

IV.6. Conclusion

À partir des données cinétiques et microstructurales obtenues expérimentalement en conditions isothermes, il a été possible de développer un modèle global capable de prédire les cinétiques de transformations de phases en conditions anisothermes ainsi que les microstructures et les duretés finales et tenant compte de variations de teneurs en carbone et en azote de l'austénite.

Le modèle métallurgique développé s'appuie sur les travaux de Fernandes [165], il est basé sur le principe d'additivité. Les cinétiques de transformations isothermes (ferritique, perlitique et bainitique) sont décrites par les lois de type Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov. Les périodes d'incubation en conditions anisothermes sont prédites par la méthode de Scheil. L'avancement de la transformation martensitique est quant à lui calculé par la loi de Koistinen-Marburger. Enfin, le calcul de la dureté de la microstructure obtenue en fin de refroidissement est effectué à partir d'une loi des mélanges qui tient compte de la température de formation des différents constituants (ferrite, perlite, bainite). La mise en donnée initiale du modèle (températures d'équilibre, fractions de phases à l'équilibre, températures caractéristiques B_s et M_s , paramètres cinétiques, ...) repose sur les mesures effectuées sur l'acier de base.

La prise en compte de variations de teneur en carbone de l'austénite au sein du modèle s'est inspirée de l'approche développée par Mey [156] consistant à calculer le déplacement des courbes de transformations isothermes en température et en temps à partir des équations de Kirkaldy. Ces déplacements sont principalement reliés aux variations des sous refroidissement avec la teneur en carbone et pris en compte dans le calcul des paramètres cinétiques de la loi de JMAK. Une approche thermodynamique a été mise en place pour prévoir les températures d'équilibre A_3 , A_1 et T_H ainsi que la fraction maximale de ferrite pro-eutectoïde.

La validation du modèle a dans un premier temps été effectuée en conditions isothermes

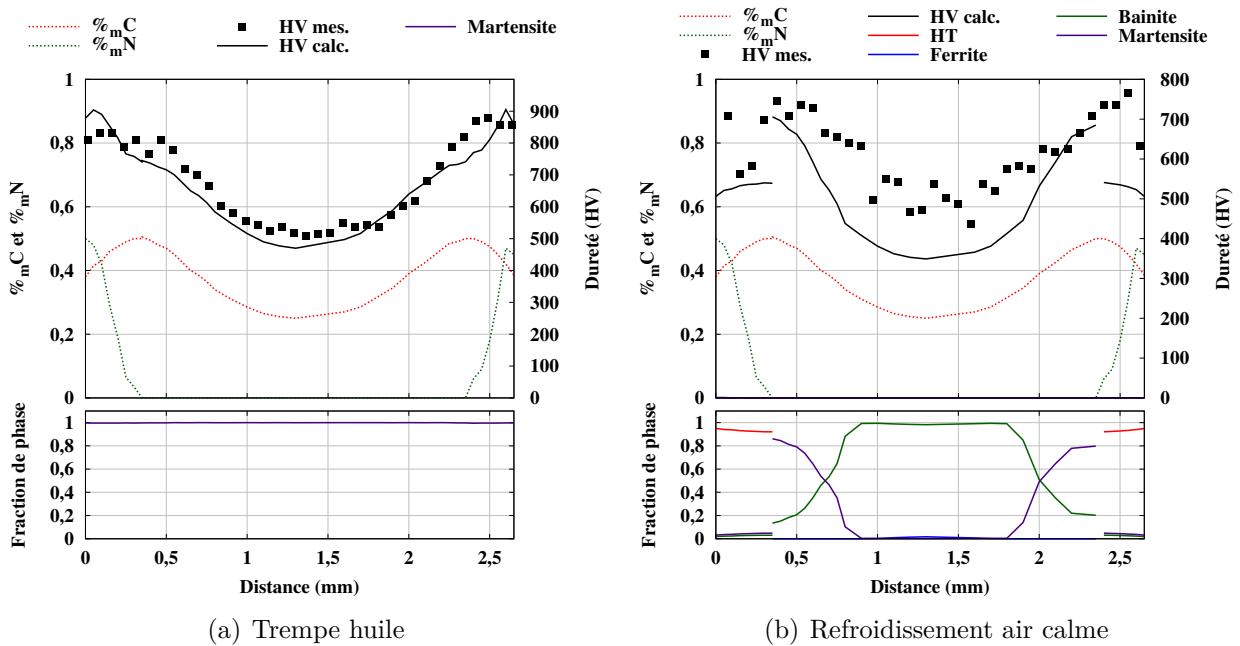


Fig. IV.30: Calcul des profils de microstructure et des duretés finales après refroidissement des éprouvettes carbonitrurées et comparaison aux mesures de dureté. HT correspond au constituant "Haute Température" formé en présence d'azote.

et anisothermes sur l'acier de base et l'acier enrichi en carbone. Pour l'acier de base, les calculs sont en bon accord avec l'expérience compte tenu du fait que le modèle est construit avec les paramètres mesurés sur ce dernier. Pour l'acier enrichi en carbone (à 0,57%_mC), des écarts existent, notamment pour la transformation bainitique pour laquelle les déplacements ne peuvent pas être calculés avec précision, même en jouant sur les paramètres empiriques des équations de Kirkaldy.

Du fait des mécanismes de transformations de phases complexes de l'austénite enrichie en azote, une approche simple a été mise en place en décrivant uniquement deux domaines de transformations dépendantes du temps : un domaine de formation du constituant "haute température" et le domaine bainitique. Les données d'entrée ont été établies sur la base de nos résultats expérimentaux.

Au vu des nombreuses hypothèses simplificatrices, les comparaisons calcul-expérience des cinétiques de transformations en conditions anisothermes sur les échantillons enrichis en azote et carbone+azote de manière homogène sont correctes.

Des calculs sur des éprouvettes à gradients de carbone et de carbone+azote ont aussi montré des accords globalement convenables entre les profils de duretés mesurés et simulés. Pour les trempes à l'huile, les microstructures formées sont entièrement martensitiques. Dans le cas de refroidissements à l'air calme après enrichissement en carbone et azote, le calcul montre clairement que, du fait des cinétiques de transformation rapides, la couche enrichie en azote est composée majoritairement du constituant "haute température" avec une dureté qui peut être moins élevée que sous cette couche où se forme de la martensite enrichie en carbone.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les effets d'un traitement de carbonitruration, de nitruration ou de cémentation en phase austénitique sur les transformations de phases au refroidissement d'un acier faiblement allié 23MnCrMo5.

La démarche expérimentale repose d'abord sur l'élaboration d'échantillons de composition chimique homogène et présentant différentes teneurs en carbone et en azote, destinés à la caractérisation expérimentale des cinétiques de transformation et des microstructures.

Les échantillons ont été enrichis en phase austénitique à 900°C à des teneurs représentatives des couches carbonitrurées industrielles : en carbone, en azote ou carbone+azote.

Pour les enrichissements en carbone, la définition des conditions de traitement s'est appuyée sur des études antérieures menées au laboratoire. Des premiers essais de mise au point dans un four à thermobalance de laboratoire avec mesures *in situ* des prises de masse ont permis de caractériser les cinétiques d'enrichissement en fonction de la composition de l'atmosphère et de les comparer aux prévisions théoriques. Nous avons notamment montré qu'à 900°C, le processus d'enrichissement est limité par la réaction de décomposition du méthane à la surface. Par la suite, les conditions définies dans le four à thermobalance ont été transposées à des fours semi-industriels à pression atmosphérique ou à basse pression pour obtenir un plus grand nombre d'éprouvettes enrichies en carbone.

Les enrichissements en azote aux teneurs souhaitées reposent sur une analyse thermodynamique de la réaction de transfert gaz-solide. Une démarche établie pour les enrichissements en phase ferritique a été transposée à la phase austénitique. Elle repose sur le calcul de la constante d'équilibre de la réaction, qui relie la teneur en azote de l'austénite aux pressions partielles dans l'atmosphère nitrurante, des gaz H_2 , N_2 et NH_3 et permet, pour une teneur en azote visée, de calculer le débit des gaz à introduire dans l'enceinte (H_2 et NH_3). Concernant le débit en gaz nitrurant (NH_3), nous avons pu prendre en compte la dissociation rapide des molécules d'ammoniac, instables à 900°C sur la base des mesures de distributions de temps de séjour par chromatographie gazeuse en sortie du four. De plus, nous avons tenu compte de la faible limite de solubilité de l'azote dans l'austénite de notre acier à 900°C et de la précipitation de nitrures CrN. La formation de nitrures de taille micrométrique situés aux joints de grains austénitiques et sur les inclusions non métalliques a par ailleurs bien été mise en évidence par MEB et par mesures de composition chimique (EDS et WDS). Il a également été détecté la précipitation de VN, d'AlN et de MnSiN₂. L'ensemble de l'analyse a finalement rendu possible l'obtention d'éprouvettes avec des teneurs en azote en solution solide homogènes et contrôlées mais contenant aussi des nitrures formés en phase austénitique.

L'homogénéité en carbone et en azote (en solution solide) des éprouvettes a été vérifiée par des mesures à la microsonde électronique. Des méthodes d'étalonnage ont été mises en

œuvre pour mesurer précisément les teneurs en éléments interstitiels.

Les cinétiques de transformations au refroidissement en conditions isothermes ont par la suite été caractérisées pour l'acier de base et les aciers enrichis en carbone, en azote et en carbone+azote sur l'ensemble du domaine de températures de transformation de l'austénite.

Comme attendu, l'enrichissement en carbone de l'acier de base conduit à un ralentissement des cinétiques de transformation ferritique et bainitique. Lorsque la teneur en carbone est suffisamment élevée, la perlite se forme seule en dessous de la température d'Hultgren, avec une cinétique accélérée par rapport au cas où la formation de ferrite précède celle de perlite. Pour les plus fortes teneurs en carbone testées (1%_m), l'acier devient hyper-eutectoïde et la cémentite devient le constituant pro-eutectoïde.

Les transformations de l'austénite enrichie en azote ont montré des différences notables par rapport aux aciers au carbone. Malgré le caractère γ -gène de l'azote en solution solide, nous avons observé une forte accélération des cinétiques de transformation. Celles-ci ne sont donc pas directement liées à la teneur en éléments interstitiels de l'austénite initiale. Par ailleurs, on observe un affinement des microstructures. Nous attribuons ces effets à la présence des nitrures CrN issus de l'enrichissement, qui favoriseraient la germination de la ferrite. Pour les plus hautes températures de transformation (entre A₃ et Bs), les temps d'incubation sont fortement réduits par rapport à l'acier de base et les cinétiques globales sont plus rapides. Les caractérisations microstructurales ont révélé une microstructure fine de grains ferritiques équiaxes (de 4 à 5 μm). La cémentite est présente soit dans des colonies de perlite, soit sous forme de précipités isolés. Les travaux de post doctorat menés en parallèle à notre thèse ont montré que les grains de ferrite équiaxe sont le siège d'une précipitation dense de nouveaux nitrures CrN nanométriques en relation d'orientation de Baker-Nutting avec la matrice et présentant une morphologie en plaquettes. On peut supposer que la croissance des grains ferritiques s'est produite en rejetant le carbone, permettant la précipitation de la cémentite en dehors des grains ferritiques. L'azote a en revanche précipité plus rapidement au sein même de la ferrite en cours de formation. Dans le domaine de transformation bainitique, l'enrichissement en azote conduit également à une accélération des cinétiques globales de transformation. Celles-ci restent cependant les plus rapides dans l'acier de base. La microstructure bainitique est constituée de lattes de ferrite de morphologie mal définie et de longueur d'environ 600 nm et d'épaisseur d'environ 30-150 nm. Les lamelles sont enchevêtrées au lieu d'être organisées en paquets, ce qu'on attribuerait à la germination de la ferrite bainitique sur des nitrures de chrome, formés pendant l'enrichissement.

Quant au rôle du carbone en présence d'azote, l'augmentation de sa concentration conduit à un léger ralentissement des cinétiques en accord avec son caractère stabilisateur de l'austénite, mais cet effet est du second ordre par rapport à l'effet de l'azote.

Des campagnes de suivi *in-situ* de la transformation bainitique isotherme par diffraction des rayons-X haute énergie (rayonnement synchrotron) ont permis d'analyser les évolutions des phases ferrite, austénite, cémentite et CrN en cours de transformation. À notre connaissance, des études similaires n'ont été menées que pour des bainites sans carbures dans des aciers sans azote. Nous avons notamment pu établir la chronologie de formation des phases en fonction des teneurs en interstitiels : ainsi la ferrite bainitique se forme en premier jusqu'à des fractions d'autant plus élevées que la teneur en carbone est faible ; elle est suivie de la précipitation de cémentite dans l'acier de base et dans l'acier enrichi en carbone, ou suivie des précipitations de cémentite et de CrN dans les aciers contenant de l'azote. La formation de nitrures CrN précède la précipitation de cémentite sauf pour les plus hautes teneurs en carbone pour lesquelles la formation de ces deux phases est concomitante.

La diffraction X synchrotron nous a aussi permis d'analyser les évolutions des paramètres

de maille de la ferrite et de l'austénite au cours de la transformation bainitique. Pour l'acier de base et l'acier enrichi en carbone, nos résultats montrent que la ferrite bainitique se formerait plutôt selon un mécanisme displacif : en effet, une bonne adéquation entre les teneurs en carbone dans l'austénite en fin de transformation mesurées et calculées par le concept T'_0 (qui fait l'hypothèse qu'une énergie élastique est stockée dans la ferrite) a été obtenue. En présence d'azote, l'analyse du paramètre de maille de l'austénite et des profils de raies a permis de bien mettre en évidence le rejet d'interstitiels de la ferrite bainitique dans l'austénite, conduisant à des hétérogénéités de composition dans cette phase sans pour autant qu'il soit possible d'avancer une hypothèse solide quant à la nature du mécanisme de transformation.

La mise en place d'un modèle de prédiction des cinétiques de transformation de l'austénite tenant compte de la composition en carbone et en azote constitue la dernière étape de nos travaux. Le modèle a été construit à partir des cinétiques mesurées expérimentalement en conditions isothermes sur les éprouvettes enrichies de manière homogène.

L'approche globale de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov a été appliquée pour la prédiction des cinétiques isothermes et l'extension en conditions anisothermes a été réalisée en faisant une hypothèse d'additivité.

Après avoir construit un jeu de données cinétiques complet pour l'acier de base, l'effet de la teneur en carbone a été pris en compte en introduisant le déplacement des courbes de transformation isothermes selon une approche développée antérieurement au laboratoire, ce déplacement étant principalement reliée aux variations du sous-refroidissement (écart à l'équilibre) avec la teneur en carbone. Pour prendre en compte les effets de l'azote, une approche plus empirique a été entreprise compte tenu de la complexité des mécanismes de transformation de l'austénite enrichie en azote, qui restent à établir complètement avant de pouvoir construire un modèle à base plus physique. La dureté en fin de transformation est calculée par une loi des mélanges tout au long du refroidissement qui prend en compte la dureté des différents constituants en fonction de leurs températures de formation et en fonction de la teneur en carbone et en azote.

Les prédictions du modèle ont dans un premier temps été validées en confrontant les cinétiques de transformation calculées en refroidissement continu aux mesures par dilatométrie sur des éprouvettes de teneur homogènes en carbone et/ou azote. Puis, le modèle a été appliqué aux couches enrichies d'éprouvettes à gradient et il a pu être montré que le calcul permet de prévoir de manière plutôt satisfaisante les profils de microstructure et de dureté finaux pour différentes conditions d'enrichissement et différentes vitesses de refroidissement. Nous avons notamment mis en évidence que pour des éprouvettes nitrurées et carbonitrurées refroidies à l'air, le calcul comme l'expérience prévoient la formation du constituant "haute température" dans la couche enrichie en azote (du fait de l'accélération des cinétiques) tandis que pour l'éprouvette cémentée la couche superficielle est comme attendu majoritairement martensitique. Le profil de dureté de l'éprouvette carbonitrurée présente ainsi un maximum local en deçà de la couche enrichie en azote et se distingue du cas classique de la cémentation.

L'ensemble de nos travaux constitue une avancée vers une meilleure compréhension de la formation des microstructures dans des couches carbonitrurées et les propriétés mécaniques (duretés) résultantes et apportent des éléments pour expliquer des différences de comportement par rapport aux couches cémentées. Ils s'intègrent aussi dans une démarche entreprise à plus long terme pour la compréhension et la modélisation globale du procédé de carbonituration en basse-pression, allant de l'étape d'enrichissement vers les microstructures et

contraintes résiduelles et les propriétés en service des pièces traitées. Les connaissances approfondies et la modélisation des cinétiques de transformations de phases constituent d'ores et déjà la base de l'étude et de la modélisation de la genèse des contraintes internes dans des couches carbonitrurées qui a démarré dans un nouveau travail de thèse. L'étape ultérieure sera de faire le lien microstructures-propriétés mécaniques-contraintes résiduelles et tenue à la fatigue.

Nos travaux ouvrent aussi d'autres perspectives de recherche. Nous avons en effet attribué l'accélération des cinétiques observées dans les aciers à l'azote à la germination de la ferrite sur des nitrures de chrome CrN qui ont précipité dans l'austénite pendant l'enrichissement. Pour confirmer le rôle des nitrures, on pourrait envisager de mener une étude cinétique et microstructurale sur des aciers modèles enrichis en azote, notamment un acier de même composition que le 23MnCrMo5 mais sans chrome pour éviter la précipitation de CrN pendant le traitement d'enrichissement en azote.

Références bibliographiques

- [1] T. MARTIN, S. DENIS, J. DULCY et J. TEIXEIRA : Etude Bibliographique du Traitement de Carbonitruration. Rapport technique, Institut Jean Lamour ; PSA Peugeot-Citroën ; ECM Technologies ; Air Liquide, 2011.
- [2] W. DAL'MAZ SILVA : *Mise au Point de la Carbonitruration Gazeuse des Alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 : Modélisation et Procédés*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, En cours.
- [3] K. JEYABALAN : Thèse de doctorat, Université de Lorraine, En cours.
- [4] T. GLADMAN : Aluminium for Grain Size Control. *Heat Treatment of Metals*, 21(1): 11–14, 1994.
- [5] M. MILITZER, A. GIUMELLI, E.B. HAWBOLT et T.R. MEADOWCROFT : Austenite Grain Growth Kinetics in Al-Killed Plain Carbon Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27:3399–3409, 1996.
- [6] E.A. JÄGLE : *Modelling of Microstructural Banding during Transformations in Steel*. Thèse de doctorat, University of Cambridge, 2007.
- [7] B. KREBS : *Caractérisation et Prévision des Structures en Bandes dans les Aciers Dual-Phase. Lien avec les Propriétés d'Endommagement*. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, 2009.
- [8] X. SHAO, X. WANG, M. JIANG, W. WANG et F. HUANG : Effect of Heat Treatment Conditions on Shape Control of Large-sized Elongated MnS Inclusions in Resulfurized Free-cutting Steels. *ISIJ International*, 51(12):1995–2001, 2011.
- [9] M.S. YAHIA : *Contribution à l'Étude de l'Influence de l'Azote dans les Traitements Thermochimiques de Surface des Aciers en Phase Austénitique* . Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [10] C. GINTER : *Influence des éléments d'alliage sur les mécanismes de nano-précipitation et sur les mécanismes de durcissement d'alliages modèles (Fe-Cr et Fe-Cr-C) et d'aciers industriels nitrurés*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [11] N. LOUKACHENKO : *Mise au Point de Surfaces Résistant à des Sollicitations de Roulement - Glissement sous des Pressions de Contact Elevées de 2,5GPa jusqu'à 300°C. Applications aux Engrenages et aux Transmissions par Courroies*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.

-
- [12] H. KURABE : Control of the Decomposition of Ammonia Gas in Carbonitriding. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 14:404–410, 1974.
- [13] J. NOVAK : *Quantitative Analysis by Gas Chromatography*. Chromatographic Sciences Series, vol. 41, 1988.
- [14] J. TRANCHANT : Chromatographie en Phase Gazeuse. *Techniques de l'Ingénieur*, P1485, 1996.
- [15] J.C. HELL : *Aciers Bainitiques Sans Carbure : Caractérisations Microstructurale Multi-Echelle et In-Situ de la Transformation Austénite-Bainite et Relations entre Microstructure et Comportement Mécanique*. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, 2012.
- [16] A. BÉNÉTEAU : *Étude In-Situ des Évolutions Microstructurales d'un Acier Inoxydable Martensitique à l'Azote au cours d'une Succession de Traitements Thermiques*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.
- [17] H.M. RIETVELD : A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2:65–71, 1969.
- [18] J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL : Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B*, 192:55–69, 1993.
- [19] G.F. BASTIN et H.J.M. HEIJLIGERS : Quantitative Electron Probe Microanalysis of Carbon in Binary Carbides. I-Principles and Procedures. *X-Ray Spectrometry*, 15:135–141, 1986.
- [20] C. MERLET : An Accurate Computer Correction Program for Quantitative Electron Probe Microanalysis. *Microchimica Acta*, 114-115(1):363–376, 1994.
- [21] F. ROBAUT, A. CRISCI, M. DURAND-CHARRE et D. JOUANNE : Practical Aspects of Carbon Content Determination in Carburized Steels by EPMA. *Microscopy and Microanalysis*, 12:331–334, 2006.
- [22] J. RUSTE et P. BILLARD : Analyse du Carbone en Faible Concentration dans les Aciers. *Journal de Microscopie et de Spectroscopie Electroniques*, 11:25–260, 1986.
- [23] V. HOWARD et M. REED : *Unbiased Stereology - Second Edition*. Garland Science, 2005.
- [24] L.M. CRUZ-ORIVE : Precision of Cavalieri sections and slices with Local Errors. *Journal of Microscopy*, 193(3):182–198, 1999.
- [25] H.A. WRIEDT, N.A. GOCKEN et R.H. NAFZIGER : The Fe-N (Iron-Nitrogen) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8(4):355–377, 1987.
- [26] H. DU : A Reevaluation of the Fe-N and Fe-C-N Systems. *Journal of Phase Equilibria*, 14(6):682–693, 1993.
- [27] K.H. HAN et Y.K. SONG : Structure of Freshly Formed and Low-Temperature Aged Fe-N Austenites. *Materials Science and Engineering A*, 260(1-2):246–251, 1999.

- [28] H. JACOBS, D. RECHENBACH et U. ZACHWIEJA : Structure Determination of γ' -Fe₄N and ε -Fe₃N. *Journal of Alloys and Compounds*, 227:10–17, 1995.
- [29] L. TORCHANE, P. BILGER, J. DULCY et M. GANTOIS : Control of Iron Nitride Layers Growth Kinetics in the Binary Fe-N System. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27:1823–1835, 1996.
- [30] T. LIAPINA, A. LEINWEBER, E.J. MITTEMEIJER et W. KOCKELMANN : The Lattice Parameters of ε -Iron Nitrides : Lattice Strains due to a Varying Degree of Nitrogen Ordering. *Acta Materialia*, 52(1):173–180, 2004.
- [31] S. HERTZMAN : An Experimental and Thermodynamic Study of the Fe-Cr-C-N System at 1273 K. *Metallurgical Transactions A*, 18:1753–1766, 1987.
- [32] Y. WATANABE : Improvement of Contact-fatigue Properties of High-strength Low-alloy Steel by Hybrid Technologies Combining Vacuum Carbonitriding and Diamond-like-carbon-film Coating. *In Proceedings of the European Conference on Heat Treatment and 21st IFHTSE Congress*, May, 12-14th 2014.
- [33] A. SIMON, A. LORENZO, G. BECK et A. LALLEMANT : Influence des Elements d'Alliage sur la Décomposition au cours de la Trempe de l'Austénite Carbonitrurée en Phase Gazeuse. *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, 71(6):351–369, 1974.
- [34] J. DULCY et M. GANTOIS : Théorie des traitements thermochimiques - Cémentation. Carburation. *Techniques de l'Ingénieur*, M1222, 2007.
- [35] L. SALONEN et M. SULONEN : Influence des Eléments d'Alliage sur les Teneurs en Azote et Carbone des Couches Carbonitrurées d'Aciers Alliés. *Traitement Thermique*, 73:41–45, 1973.
- [36] O.K. ROWAN et R. SISSON JR. : Effect of Alloy Composition on Carburizing Performance of Steel. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30:235–241, 2009.
- [37] J.H. KASPERSMA et R.H. SHAY : Carburization of Iron by CO-Based Mixtures in Nitrogen at 925°C. *Metallurgical Transactions B*, 12(1):77–83, 1981.
- [38] H.S. HWANG, U.C. CHUNG, W.S. CHUNG, Y.R. CHO, B.H. JUNG et G.P. MARTIN : Carburization of Iron Using CO-H₂ Gas Mixture. *Metals and Materials International*, 10(1):77–82, 2004.
- [39] J. DULCY et M. GANTOIS : Progrès dans la Connaissance des Mécanismes de Transfert Appliqués aux Traitements Thermochimiques. *Traitement Thermique*, 360:25–31, 2005.
- [40] J. DULCY, P. BILGER, D. ZIMMERMANN et M. GANTOIS : Characterisation and Optimisation of a Carburizing Treatment in Gas Phase : Definition of a New Process. *La Metallurgia Italiana*, 4:39–44, 1999.
- [41] M. GANTOIS et D. ZIMMERMANN : Principes Fondamentaux et Applications d'un Nouveau Procédé de Cémentation Gazeuse à Cinétique Activée par une Désoxydation de la Surface de l'Acier. *Traitement Thermique*, 342:33–37, 2002.

- [42] D. PERRIN et R. MARTIN : The Hetero-Homogeneous Pyrolysis of Propane, in the Presence or in the Absence of Dihydrogen, and the Measurement of Uptake Coefficients of Hydrogen Atoms. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32:340–364, 2000.
- [43] H. DU et J. ÅGREN : Theoretical Treatment of Nitriding and Nitrocarburizing of Iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27:1073–1080, 1996.
- [44] J. DULCY et M. GANTOIS : Formation et durcissement de la couche de diffusion en nitruration et nitrocarburation - Systèmes fer-chrome-azote et fer-chrome-azote-carbone. *Techniques de l'Ingénieur*, M1223, 2012.
- [45] J. SLYCKE et T. ERICSSON : A Study of Reactions Occurring during the Carbonitriding Process. *Journal of Heat Treating*, 2(1):3–19, 1981.
- [46] T. BELL, M. KINALI et G. MUNSTERMANN : Physical Metallurgy Aspects of the Austenitic Nitrocarburising Process. *Heat Treatment of Metals*, 2:47–51, 1987.
- [47] F.K. CHERRY : Nitrocarburation austénitique. *Traitement Thermique*, 216:25–30, 1988.
- [48] B.G.F. ROE : *Austenitic Nitriding of Iron and Iron-Carbon Alloys*. Thèse de doctorat, University of Liverpool, 1976.
- [49] S.P. EVANS : *Austenitic Nitriding and Isothermal Transformation of Steel*. Thèse de doctorat, University of Liverpool, 1977.
- [50] D. DIRTU, L. ODOCHIAN, A. PUI et I. HUMELNICU : Thermal Decomposition of Ammonia. N_2H_4 - an Intermediate Reaction Product. *Central European Journal of Chemistry*, 4(4):666–673, 2006.
- [51] R. PELKA et W. ARABCYK : Studies of the Kinetics of Reaction Between Iron Catalysts and Ammonia—Nitriding of Nanocrystalline Iron with Parallel Catalytic Ammonia Decomposition. *Topics in Catalysis*, 52(11):1506–1516, 2009.
- [52] P. EGERT, A.M. MALISKA, H.R.T. SILVA et C.V. SPELLER : Decarburization during Plasma Nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 221:33–38, 1999.
- [53] J. KUNZE : *Nitrogen and Carbon in Iron and Steel : Thermodynamics*. Akademie-Verlag, 1990.
- [54] S. MÄNDL et B. RAUSCHENBACH : Concentration Dependent Nitrogen Diffusion Coefficient in Expanded Austenite Formed by Ion Implantation. *Journal of Applied Physics*, 91(12):9737–9742, 2002.
- [55] J. VILLERMAUX : *Génie de la Réaction Chimique : Conception et Fonctionnement des Réacteurs*. Lavoisier, Tec & Doc, 1995.
- [56] P. BILGER : Caractérisation et Optimisation de la Cémentation en Phase Gazeuse à la Pression Atmosphérique : Définition d'un Nouveau Procédé. Mémoire CNAM, 1997.

- [57] T. CHAER : *Étude de la Réactivité des Mélanges Gazeux $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ lors de la Nitruration d'un Acier dans le Réacteur de Thermobalance*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
- [58] H.B. PALMER, J. LAHAYE et K.C. HOU : On the Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Methane in a Flow System. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(1):348–353, 1968.
- [59] F. BILLAUD, F. BARONNET, E. FREUND, C. BUSSON et J. WEILL : Thermal Decomposition of Methane. Bibliographic Study and Proposal of a Mechanism. *Oil & Gas Science and Technology*, 44:813–823, 1989.
- [60] M. OKUMIYA, S. SAKUDA, J.H. KONG, Y. TSUNEKAWA, M. YAMADA et S. SIMIZU : Using Moisture in Atmospheric Pressure Direct Carburizing for Prevent Soot Generation. In *Proceedings of the European Conference on Heat Treatment and 21st IFHTSE Congress*, May, 12-14th 2014.
- [61] P. CAVALIERE, G. ZAVARISE et M. PERILLO : Modeling of the Carburizing and Nitriding Processes. *Computational Materials Science*, 46(1):26–35, 2009.
- [62] S.J. LEE, D.K. MATLOCK et C.J. van TYNE : An Empirical Model for Carbon Diffusion in Austenite Incorporating Alloying Element Effects. *ISIJ International*, 51(11):1903–1911, 2011.
- [63] Y. ADDA et J. PHILIBERT : *La Diffusion dans les Solides*. Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, 1966.
- [64] K. NORINAGA et O. DEUTSCHMANN : Detailed Kinetic Modeling of Gas-Phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(11):3547–3557, 2007.
- [65] F. GRAF : *Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C_2H_2 bei der Vakuumaufkohlung von Stahl*. Thèse de doctorat, Universität Fridericiiana Karlsruhe, 2007.
- [66] R.U. KHAN : *Vacuum Gas Carburizing – Fate of Hydrocarbons*. Thèse de doctorat, Universität Fridericiiana Karlsruhe, 2008.
- [67] E. GIANOTTI : Algorithm for Carbon Diffusion Computation in a Vacuum Furnace. *Heat Treating Progress*, 2:27–30, 2002.
- [68] M. GANTOIS et J. DULCY : Théories des Traitements Thermochimiques – Nitruration – Nitrocarburation Systèmes Binaire et Ternaire Fer-Azote et Fer-Azote-Carbone Couche de Combinaison. *Techniques de l'Ingénieur*, M1224, 2010.
- [69] H. DU, N. LANGE et J. ÅGREN : Formation of Compound Layers on Iron during Gas Nitriding. *Surface Engineering*, 11(4):301–307, 1995.
- [70] H. YASHIKI et T. KANEKO : Effects of Mn and S on the Grain Growth and Texture in Cold Rolled 0.5% Si Steel. *ISIJ International*, 30(4):325–330, 1990.
- [71] P.C. van WIGGEN, H.C.F. ROZENDAAL et E.J. MITTEMEIJER : The Nitriding Behaviour of Iron-Chromium-Carbon Alloys. *Journal of Materials Science*, 20(12):4561–4582, 1985.

- [72] T. STEINER, S.R. MEKA, E. BISCHOFF, T. WALDENMAIER et E.J. MITTEMEIJER : Internal Nitriding of Ternary Fe-Cr-Mo Alloys; Nitride Development. *In Proceedings of the European Conference on Heat Treatment and 21st IFHTSE Congress*, Munich, Germany, May, 12-14th 2014.
- [73] J. SLYCKE et T. ERICSSON : A Study of Reactions Occurring during the Carbonitriding Process Part II. *Journal of Heat Treating*, 2(2):97–112, 1981.
- [74] K.M. WINTER : Independently Controlled Carbon and Nitrogen Potential : A New Approach to Carbonitriding Process. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22(7):1945–1956, 2013.
- [75] T. BELL et W.S. OWEN : The Thermodynamics of the Martensite Transformation in Iron-Carbon and Iron-Nitrogen. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 239:1940–1949, 1967.
- [76] T. BELL : Martensite Transformation Start Temperature in Iron-Nitrogen Alloys. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 206(10):1017–1021, 1968.
- [77] J. LESAGE : Influence de l'Azote sur la Température d'Apparition de la Martensite. *Traitement Thermique*, 259:21–25, 1992.
- [78] T. BELL et B.C. FARNELL : The Isothermal Decomposition of Nitrogen Austenite to Bainite. *In The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids*, pages 282–287, London, 1969.
- [79] N. NAKADA, N. FUKUZAWA, T. TSUCHIYAMA, S. TAKAKI, T. KOYANO, T. IWAMOTO et Y. OMORI : Isothermal Transformation in Fe-N Hypereutectoid Alloy. *ISIJ International*, 53(1):139–144, 2013.
- [80] X.C. XIONG, A. REDJAÏMIA et M. GOUNÉ : Pearlite in Hypoeutectoid Iron–Nitrogen Binary Alloys. *Journal of Materials Science*, 44(2):632–638, 2008.
- [81] G.V. KURDJUMOV et G. SACHS : Over the Mechanisms of Steel Hardening. *Zeitschrift für Physik*, 64:325–343, 1930.
- [82] Y. LIU, F. SOMMER et E.J. MITTEMEIJER : Abnormal Austenite-Ferrite Transformation Kinetics of Ultra-Low-Nitrogen Fe-N Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39(10):2306–2318, 2008.
- [83] H. CHEN, Y. LIU, D.J. WANG, Yan Z.S., J.C. FU et Q.Z. SHI : A JMAK-like Approach for Isochronal Austenite-Ferrite Transformation Kinetics in Fe-0.055 wt-%N Alloy. *Materials Science and Technology*, 26(5):572–578, 2010.
- [84] J. FOCT, P. ROCHEGUDE et A. HENDRY : Low Temperature Ageing of Fe-N Austenite. *Acta Metallurgica*, 36(3):501–505, 1988.
- [85] Z. JIANG, X. LI, J. GU, M. HU et Z. ZHU : Isothermal Decomposition Behavior of the High Nitrogen Concentration γ -Fe[N] Prepared from Pure Iron. *Applied Surface Science*, 254(22):7361–7364, 2008.
- [86] H.I. AARONSON, W.T. REYNOLDS JR et G. SPANOS : Discussion of "Low Temperature Ageing of Fe-N Austenite" by J. Foct, P. Rochegude and A. Hendry. I. Mechanism of the Bainite Reaction. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24(1):219–220, 1990.

- [87] S. MALINOV, A. BÖTTGER, E.J. MITTEMEIJER, M.I. PEKELHARING et M.A.J. SOMERS : Phase Transformations and Phase Equilibria in the Fe-N System at Temperatures below 573 K. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32:59–73, 2001.
- [88] D. JIAO, C.P. LUO et J. LIU : Isothermal Transformation of High-Nitrogen Austenite. *Scripta Materialia*, 56:613–616, 2007.
- [89] D. JIAO, C. LUO et J. LIU : Grain Boundary Transformation Character in Fe-N Austenite. *Materials Letters*, 66(1):147–149, 2012.
- [90] Z.J. JIANG, X.L. LI, J.F. GU, M.J. HU et Z.C. ZHU : In-situ observation on the isothermal decomposition process of γ -Fe[N] by X-ray diffraction. *Surface and Coatings Technology*, 202(12):2638–2643, 2008.
- [91] M. HU, J. PAN, Z. ZHU et Q. CHUNGCHEN : A Special Phase Transformation Phenomenon in High-Nitrogen Austenite. *Materials Letters*, 50:225–229, 2001.
- [92] A.G. LORENZO : *Interprétation des Anomalies de Propriétés des Pièces de Mécanique Traitées par Carbonitruration en Phase Gazeuse. Étude des Transformations au Cours de la Trempe de l'Austénite Enrichie en Carbone et en Azote*. Thèse de doctorat, Université de Nancy I, 1974.
- [93] A. SIMON, A. LORENZO, G. BECK et G. MEYNET : Influence de la Teneur en Azote sur les Transformations de l'Austénite Carbonitrurée de l'Acier 30CD4. *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, 71(12):823–831, 1974.
- [94] M. WANG, Y. WANG, Y. XING et L. CHEN : Effect of Nitrogen on the Austenite Cooling Transformation Kinetics of a High-Speed Steel. *Materials Science and Engineering A*, 438-440:1143–1145, 2006.
- [95] T.A. KOP, J. SIETSMA et S. van der ZWAAG : The Influence of Nitrogen on the Austenite/Ferrite Interface Mobility in Fe-1at.%Si. *Materials Science and Engineering A*, 323:403–408, 2002.
- [96] A. CONSTANT, G. HENRY et J.C. CHARBONNIER : *Principes de Base des Traitements Thermiques, Thermomécaniques et Thermochimiques des Aciers*. PYC Édition, 1992.
- [97] J.C. LOUIN : *Effet d'Hétérogénéités de Teneur en Carbone sur les Cinétiques de Transformations de Phases et sur la Genèse des Contraintes Internes lors du Refroidissement d'Aciers*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.
- [98] ASTM E112-10 : Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. *ASTM International, West Conshohocken, PA*, 2010.
- [99] H. IKAWA, S. SHIN, H. OSHIGE et Y. MEKUCHI : Austenite Grain Growth of Steels during Thermal Cycle. *Transactions of the Japan Welding Society*, 8(2):46–51, 1977.
- [100] C.P. SCOTT et J. DRILLET : A Study of the Carbon Distribution in Retained Austenite. *Scripta Materialia*, 56(6):489–492, 2007.
- [101] D.J. DYSON et B. HOLMES : Effect of Alloying Additions on the Lattice Parameter of Austenite. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 277:469–474, 1970.

- [102] L. CHENG, A. BÖTTGER, T.H. de KEIJSER et E.J. MITTEMEIJER : Lattice Parameters of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Martensites and Austenites. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24:509–514, 1990.
- [103] F.G. CABALLERO, C. CAPDEVILA et C. GARCÍA DE ANDRÉS : Modelling of Kinetics of Austenite Formation in Steels with Different Initial Microstructures. *ISIJ International*, 41(10):1093–1102, 2001.
- [104] M. ONINK, C.M. BRAKMAN, F.D. TICHELAAR, E.J. MITTEMEIJER, S. van der ZWAAG, J.H. ROOT et N.B. KONYER : The Lattice Parameters of Austenite in Fe-C Alloys as Functions of Carbon Concentration and Temperature. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29:1011–1016, 1993.
- [105] M. ONINK, F.D. TICHELAAR, C.M. BRAKMAN, E.J. MITTEMEIJER et S. van der ZWAAG : Quantitative Analysis of the Dilatation by Decomposition of Fe-C Austenites; Calculation of Volume Change Upon Transformation. *Zeitschrift für Metallkunde*, 87(1):24–32, 1996.
- [106] J.Z. ZHAO, C. MESPLONT et B.C. de COOMAN : Quantitative Analysis of the Dilatation During an Isothermal Decomposition of Austenites. *Materials Science and Engineering A*, 332(1-2):110–116, 2002.
- [107] S.J. LEE et Y.K. LEE : Thermodynamic Formula for the Ac_m Temperature of Low Alloy Steels. *ISIJ International*, 47(5):769–771, 2007.
- [108] M. HILLERT et J. ÅGREN : On the Definitions of Paraequilibrium and Orthoequilibrium. *Scripta Materialia*, 50(5):697–699, 2004.
- [109] D.E. COATES : Diffusion-Controlled Precipitate Growth in Ternary Systems I. *Metallurgical Transactions B*, 3:1203–1212, 1972.
- [110] D.E. COATES : Diffusion Controlled Precipitate Growth in Ternary Systems II. *Metallurgical Transactions B*, 4:1077–1086, 1973.
- [111] A. HULTGREN : *A Metallographic Study on Tungsten Steels*. John Wiley, New York, 1920.
- [112] M. HILLERT et L. HÖGLUND : Comments on Kinetics Model of Isothermal Pearlite Formation in a 0.4C–1.6Mn Steel. *Scripta Materialia*, 50:171–173, 2004.
- [113] N.F. KENNON et N.A. KAYE : Isothermal Transformation of Austenite to Pearlite and Upper Bainite in Eutectoid Steel. *Metallurgical Transactions A*, 13:975–978, 1982.
- [114] M. VEAUX : *Étude Expérimentale et Prévisions par le Calcul des Cinétiques de Transformation de Phases, des Contraintes Résiduelles et des Déformations lors de la Transformation Bainitique*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.
- [115] W. STEVEN et A.G. HAYNES : The Temperature of Formation of Martensite and Bainite in Low-alloy Steels - Some Effects of Chemical Composition. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 183:349–359, 1956.
- [116] S.M.C. van BOHEMEN : Modeling Start Curves of Bainite Formation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41(2):285–296, 2009.

- [117] H.K.D.H. BHADESHIA : *Bainite in Steels - Transformations, Microstructure and Properties*. IOM Communications Ltd, second édition, 2001.
- [118] H.I. AARONSON, W.T. REYNOLDS JR, G.J. SHIFLET et G. SPANOS : Bainite Viewed Three Different Ways. *Metallurgical Transactions A*, 21:1343–1380, 1990.
- [119] R.F. MEHL : The Physics of Hardenability. *In Synopsium on Hardenability of Alloy Steels*, October 1938.
- [120] F.G. CABALLERO, M.J. SANTOFIMIA, C. GARCÍA-MATEO et C. GARCÍA DE ANDRÉS : Time-Temperature-Transformation Diagram within the Bainitic Temperature Range in a Medium Carbon Steel. *Materials Transactions*, 45(12):3272–3281, 2004.
- [121] H.K.D.H. BHADESHIA : The Lower Bainite Transformation and the Significance of Carbide Precipitation. *Acta Metallurgica*, 28(8):1103–1114, 1980.
- [122] E.B. HAWBOLT, B. CHAU et J.K. BRIMACOMBE : Kinetics of Austenite-Ferrite and Austenite-Pearlite Transformations in a 1025 Carbon Steel. *Metallurgical Transactions A*, 16:565–578, 1985.
- [123] P.R. HOWELL : The Pearlite Reaction in Steels : Mechanisms and Crystallography. *Materials Characterization*, 40:227–260, 1998.
- [124] S.E. OFFERMAN, L.J.G.W. van WILDEREN, N.H. van DIJK, J. SIETSMA, M.T. REKVELDT et S. van der ZWAAG : In-Situ Study of Pearlite Nucleation and Growth during Isothermal Austenite Decomposition in Nearly Eutectoid Steel. *Acta Materialia*, 51(13):3927–3938, 2003.
- [125] R.W.K. HONEYCOMBE et R.F. MEHL : Transformation from Austenite in Alloy Steels. *Metallurgical Transactions A*, 7:915–936, 1976.
- [126] H.P. VAN LANDEGHEM : Travail de post-doctorat, 2014-2015.
- [127] A.R. CLAUSS, E. BISCHOFF, S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL et E.J. MITTEMEIJER : Crystal Structure and Morphology of Mixed $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ Nitride Precipitates : Gaseous Nitriding of a Fe-1.5 Wt Pct Cr-1.5 Wt Pct Al Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40:1923–1934, 2009.
- [128] R.G. BAKER et J. NUTTING : Precipitation processes in steels. *ISI Special Report*, 64, 1959.
- [129] B. MORTIMER, P. GRIEVESON et K.H. JACK : Precipitation of Nitrides in Ferritic Iron Alloys Containing Chromium. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1:203–209, 1972.
- [130] M. SENNOUR, C. JACQ et C. ESNOUF : Mechanical and Microstructural Investigations of Nitrided Fe-Cr Layers. *Journal of Materials Science*, 39(14):4533–4541, 2004.
- [131] M. POPE, P.I. GRIEVESON et K.H. JACK : Nitride Precipitation in Ferritic Iron-Vanadium Alloys. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2:29–34, 1973.
- [132] H. SELG, E. BISCHOFF, S.R. MEKA, R. SCHACHERL, T. WALDENMAIER et E.J. MITTEMEIJER : Molybdenum-Nitride Precipitation in Recrystallized and Cold-Rolled Fe-1 at. pct Mo Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(9):4059–4070, 2013.

- [133] S. MRIDHA et D.H. JACK : Characterization of Nitrided 3% Chromium Steel. *Metal Science*, 16:398–404, 1982.
- [134] P.M. HEKKER, H.C.F. ROZENDAAL et E.J. MITTEMEIJER : Excess Nitrogen and Discontinuous Precipitation in Nitrided Iron-Chromium Alloys. *Journal of Materials Science*, 20(2):718–729, 1985.
- [135] T. FURUHARA, J. YAMAGUCHI, N. SUGITA, G. MIYAMOTO et T. MAKI : Nucleation of Proeutectoid Ferrite on Complex Precipitates in Austenite. *ISIJ International*, 43(10):1630–1639, 2003.
- [136] B.L. BRAMFITT : The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron. *Metallurgical Transactions*, 1:1987–1995, 1970.
- [137] F. ISHIKAWA, T. TAKAHASHI et T. OCHI : Intragranular Ferrite Nucleation in Medium-Carbon Vanadium Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25(5):929–936, 1994.
- [138] Z. GUO, N. KIMURA, S. TAGASHIRA, T. FURUHARA et T. MAKI : Kinetics and Crystallography of Intragranular Pearlite Transformation Nucleated at (MnS+VC) Complex Precipitates in Hypereutectoid Fe-Mn-C Alloys. *ISIJ International*, 42(9):1033–1041, 2002.
- [139] M. ENOMOTO : Nucleation of phase transformations at intragranular inclusions in steel. *Metals and Materials*, 4(2):115–123, 1998.
- [140] T. YAMANE, K. HISAYUKI, Y. KAWAZU, T. TAKAHASHI, Y. KIMURA et S. TSUKUDA : Improvement of Toughness of Low Carbon Steels Containing Nitrogen by Fine Microstructures. *Journal of Materials Science*, 37:3875–3879, 2002.
- [141] N. VOGEL, A. HAZOTTE, J. DULCY, H. MICHEL et S. DENIS : Internal Mismatch Stresses Associated with CrN Precipitation in Nitriding Layers of Fe-Cr Alloys. In *Proceedings of the Fourth European Conference on Residual Stresses*, pages 921–930, Clugny en Bourgogne, France, June, 4-6th 1996.
- [142] J.S. PARK et Y.K. LEE : Nb(C,N) Precipitation Kinetics in the Bainite Region of a Low-Carbon Nb-Microalloyed Steel. *Scripta Materialia*, 57(2):109–112, 2007.
- [143] A. BÖTTGER, M.J. van GENDEREN, S.J. SIJBRANDIJ, E.J. MITTEMEIJER et G.D.W. SMITH : Atom-probe- and X-ray Diffraction Analysis of the Composition and Structure of Precipitates Formed on Tempering of Ternary Iron-Carbon-Nitrogen Martensites. *ISIJ International*, 36(7):764–767, 1996.
- [144] E. VUORINEN et X. CHEN : In Situ High Temperature X-Ray Studies on Bainitic Transformation of Austempered Silicon Alloyed Steels. *Materials Science Forum*, 638-642:3086–3092, 2010.
- [145] F.G. CABALLERO, M.K. MILLER et C. GARCÍA-MATEO : Carbon Supersaturation of Ferrite in a Nanocrystalline Bainitic Steel. *Acta Materialia*, 58(7):2338–2343, 2010.
- [146] H.K.D.H. BHADESHIA, S. A DAVID, J.M. VITEK et R.W. REED : Stress Induced Transformation to Bainite in Pressure Vessel Steel. *Materials Science and Technology*, 7:686–698, 1991.

- [147] H.J. STONE, M.J. PEET, H.K.D.H. BHADOSHIA, P.J. WITHERS, S.S. BABU et E.D. SPECHT : Synchrotron X-ray Studies of Austenite and Bainitic Ferrite. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 464:1009–1027, 2008.
- [148] L.W. FINGER, D.E. COX et A.P. JEPHCOAT : A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. *Journal of Applied Crystallography*, 27(6): 892–900, 1994.
- [149] J.A. JIMÉNEZ : X-Ray Diffraction Study in Modern Steels. *In Advanced Steels*, Madrid, Spain, September, 18-19th 2014.
- [150] S.S. BABU, E.D. SPECHT, S.A. DAVID, E. KARAPETROVA, P. ZSCHACK, M.J. PEET et H.K.D.H. BHADOSHIA : In-Situ Observations of Lattice Parameter Fluctuations in Austenite and Transformation to Bainite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36:3281–3289, 2005.
- [151] X. CHEN et E. VUORINEN : In-Situ High Temperature X-ray Studies of Austempering Transformation in High Silicon Cast Steel. *ISIJ International*, 49(8):1220–1224, 2009.
- [152] J.C. HELL, M. DEHMAS, S. ALLAIN, J.M. PRADO, A. HAZOTTE et J.P. CHATEAU : Microstructure – Properties Relationships in Carbide-free Bainitic Steels. *ISIJ International*, 51(10):1724–1732, 2011.
- [153] R.K. DUTTA, R.M. HUIZENGA, M. AMIRTHALINGAM, A. KING, H. GAO, M.J.M. HERMANS, J. SIETSMA et I.M. RICHARDSON : In-Situ Synchrotron Diffraction Studies on Transformation Strain Development in a High Strength Quenched and Tempered Structural Steel — Part I . Bainitic Transformation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45:218–229, 2014.
- [154] M. HILLERT : Diffusion in Growth of Bainite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25:1957–1966, 1994.
- [155] Z.Q. LIU, G. MIYAMOTO, Z.G. YANG, C. ZHANG et T. FURUHARA : Carbon Enrichment in Austenite During Bainite Transformation in Fe-3Mn-C Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46:1544–1549, 2015.
- [156] A. MEY : *Prévision par Calcul des Cinétiques de Transformation de Phases et des Contraintes Internes lors du Traitement Thermique d'Aciers Cémentés*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997.
- [157] M. AVRAMI : Kinetics of Phase Change. I : General Theory. *Journal of Chemical Physics*, 7:1103–1112, 1939.
- [158] M. AVRAMI : Kinetics of Phase Change. II : Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *Journal of Chemical Physics*, 8:212–224, 1940.
- [159] M. AVRAMI : Kinetics of Phase Change. III : Granulation, Phase Change and Microstructures. *Journal of Chemical Physics*, 9:177–184, 1941.
- [160] J.W. CHRISTIAN : *The Theory of Phase Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon Press, third edition édition, 2002.

-
- [161] J.W. CAHN : Transformation Kinetics during Continuous Cooling. *Acta Metallurgica*, 4:572–575, 1956.
- [162] R.G. KAMAT, E.B. HAWBOLT, L.C. BROWN et J.K. BRIMACOMBE : The Principle of Additivity and the Proeutectoid Ferrite Transformation. *Metallurgical Transactions A*, 23:2469–2480, 1992.
- [163] M.T. LUSK et H.J. JOU : On the Rule of Additivity in Phase Transformation Kinetics. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28:287–291, 1997.
- [164] Y.T. ZHU et T.C. LOWE : Application of, and Precautions for the Use of, the Rule of Additivity in Phase Transformation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31:675–682, 2000.
- [165] F.M. BRAZ FERNANDES : *Modélisation et Calcul de l'Évolution de la Température et de la Microstructure au cours du Refroidissement Continu des Aciers*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1985.
- [166] S. DENIS, D. FARIAS et A. SIMON : Mathematical Model Coupling Phase Transformations and Temperature Evolutions in Steels. *ISIJ International*, 32(3):316–325, 1992.
- [167] E. SCHEIL : Anlaufzeit der Austenitumwandlung. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 8:565–567, 1935.
- [168] D.P. KOISTINEN et R.E. MARBURGER : A General Equation Prescribing the Extent of the Austenite-Martensite Transformation in Pure Iron-Carbon Alloys and Plain Carbon Steels. *Acta Metallurgica*, 7:59–60, 1959.
- [169] J.S. KIRKALDY : Prediction of Alloy Hardenability from Thermodynamic and Kinetic data. *Metallurgical Transactions*, 4:2327–2333, 1973.
- [170] J.S. KIRKALDY et D. VENUGOPALAN : Prediction of Microstructure and Hardenability in Low Alloy Steels. In *Phase Transformations in Ferrous Alloys*, pages 125–148, Philadelphia, 1983.
- [171] J.S. KIRKALDY, D. UENUGOPALAN et M. MCGIRR : Computerized Control of Hardenability in Steels. In *First National Heat Treatment Conference*, pages 1–23, Sydney, 1984.
- [172] V.A. ESIN, B. DENAND, Q. le BIHAN, M. DEHMAS, J. TEIXEIRA, G. GEANDIER, S. DENIS, T. SOURMAIL et E. AEBY-GAUTIER : In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction and Dilatometric Study of Austenite Formation in a Multi-Component Steel : Influence of Initial Microstructure and Heating Rate. *Acta Materialia*, 80:118–131, 2014.
- [173] K.W. ANDREWS : Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 203:721–727, 1965.
- [174] O.G. KASATKIN et B.B. VINOKUR : Calculation Models for Determining the Critical Points of Steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 26(1):27–31, 1984.

- [175] S. DENIS et E. GAUTIER : Calcul des Cinétiques de Transformations de Phases en Refroidissement Continu par un Modèle "TTT" et un Modèle "TRC" pour un Acier 27MC5R. Rapport technique, 1994.
- [176] G. KRAUSS : Martensitic transformation, structure and properties in hardenable steels. *Metallurgical Society AIME*, pages 229–248, 1978.
- [177] C. SERVANT et G. CIZERON : Investigation into the Structural Evolutions of a Low Alloy Steel During Tempering. *Materials Science and Engineering A*, 117:175–189, 1989.
- [178] R.C. THOMSON et M.K. MILLER : Carbide Precipitation in Martensite during the Early Stages of Tempering Cr- and Mo-Containing Low Alloy Steels. *Acta Materialia*, 46(6):2203–2213, 1998.
- [179] A. van GENT, F.C. van DOORN et E.J. MITTEMEIJER : Crystallography and Tempering Behavior of Iron-Nitrogen Martensite. *Metallurgical Transactions A*, 16:1371–1384, 1985.
- [180] E.J. MITTEMEIJER, L. CHENG, P.J. van der SCHAAF, C.M. BRAKMAN et B.M. KOREVAAR : Analysis of Nonisothermal Transformation Kinetics; Tempering of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Martensites. *Metallurgical Transactions A*, 19:925–932, 1988.
- [181] L. CHENG et E.J. MITTEMEIJER : The Tempering of Iron-Nitrogen Martensite; Dilatometric and Calorimetric Analysis. *Metallurgical Transactions A*, 21:13–26, 1990.
- [182] L. CHENG, A. BÖTTGER et E.J. MITTEMEIJER : Tempering of Iron-Carbon-Nitrogen Martensites. *Metallurgical Transactions A*, 23:1129–1145, 1992.
- [183] H. BERNS, S.N. BUGAJCHUK, V.A. DUZ, R. EHRHARDT, V.G. GAVRILJUK, Y.N. PETROV et I.A. YAKUBZOV : Phase Transformations during Tempering of the Fe-15Cr-1Mo Martensites Containing Nitrogen or Carbon. *Steel Research*, 65(10):444–450, 1994.
- [184] G. MIYAMOTO, H. USUKI, Z.D. LI et T. FURUHARA : Effects of Mn, Si and Cr addition on reverse transformation at 1073K from spheroidized cementite structure in Fe-0.6 mass% C alloy. *Acta Materialia*, 58(13):4492–4502, 2010.
- [185] M. GOUNÉ, P. MAUGIS et J. DRILLET : A Criterion for the Change from Fast to Slow Regime of Cementite Dissolution in Fe-C-Mn Steels. *Journal of Materials Science & Technology*, 28(8):728–736, 2012.
- [186] W. ROBERTS et P. GRIEVESON : On the Prediction of the Composition of F.C.C. Interstitial Phases when Precipitated in Steel. *Scripta Metallurgica*, 8:451–458, 1974.
- [187] P. JESSNER, R. DANOIX, B. HANNOYER et F. DANOIX : Investigations of the Nitrided Subsurface Layers of an Fe-Cr-Model Alloy. *Ultramicroscopy*, 109(5):530–534, 2009.
- [188] Z.Q. LIU, G. MIYAMOTO, Z.G. YANG et T. FURUHARA : Direct Measurement of Carbon Enrichment During Austenite to Ferrite Transformation in Hypoeutectoid Fe-2Mn-C Alloys. *Acta Materialia*, 61(8):3120–3129, 2013.

- [189] B.B. RATH : The Overall Kinetics of Isothermal Transformations. *In Solid Solid Phase Transformations*, pages 1097–1103, Pittsburgh, Août 1981.
- [190] C. ZENER : Kinetics of the Decomposition of Austenite. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 167:550–595, 1946.

Annexes

Annexe 1

Essais dilatométriques sur échantillons lamellaires

Les essais d'enrichissement en azote sur des éprouvettes de géométrie tubulaire ont mis en exergue la difficulté d'obtenir des profils de concentration homogènes en azote. En effet, du fait de la forte instabilité de l'ammoniac à la température de traitement (900°C), il semble que les flux d'enrichissement en azote de part et d'autre de la paroi tubulaire ne sont pas équivalents. Ces différences de flux conduisent à un enrichissement plus important par la paroi externe des éprouvettes que par la paroi interne, conduisant ainsi à des profils de concentration radiaux asymétriques.

Pour s'affranchir de ce phénomène, les enrichissements en azote et en carbone+azote présentés au chapitre II ont été effectués sur des éprouvettes de géométrie lamellaire. Pour l'étude des cinétiques de transformations de phases par dilatométrie sur les éprouvettes enrichies, il a donc été nécessaire de concevoir un support en silice adapté aux éprouvettes lamellaires. Cette annexe compare les différentes méthodologies de mesure adoptées en raison du changement de géométrie.

Présentation des protocoles expérimentaux

La figure A.1 représente les deux supports de silice utilisés permettant les suivis des cinétiques de transformations de phases présentés au chapitre IV. Pour chacune des deux configurations, le support est vertical et maintenu par trois tiges cylindriques de silice fixes (2, 3 et 4) reliées par trois disques (en silice également). La coupe radiale du support au niveau du disque central est schématisée sur la partie centrale de la figure A.1. L'échantillon analysé (6) est maintenu entre une partie inférieure fixe (5) et directement reliée au disque situé à la base du support et une tige en silice mobile (1) directement reliée au capteur LVDT à partir duquel la déformation est mesurée.

Les modifications apportées pour la mesure sur des éprouvettes lamellaires sont les suivantes :

- La partie inférieure fixe sur laquelle repose l'éprouvette est usinée avec une encoche permettant de maintenir cette dernière (7). La géométrie de l'encoche est dessinée avec une largeur plus grande que les éprouvettes afin d'éviter la casse du support pouvant être causée par la dilatation de l'éprouvette lors du chauffage

- La tige mobile présente également une encoche similaire à celle décrite ci-dessus. De plus, la tige mobile est creuse afin de limiter les effets de fluage dus au poids appliqué sur l'échantillon.

- Pour éviter que l'éprouvette se décale et se détache de l'encoche lors du cycle thermique (lors de refroidissements rapides notamment), du fil métallique (représenté en rouge sur la figure A.1) est appliqué au niveau des encoches, permettant ainsi de maintenir l'éprouvette.

- Le thermocouple soudé à l'échantillon est lui aussi maintenu en trois points sur la tige mobile avec du fil métallique afin d'éviter les effets de prise au vent lors du refroidissement pouvant avoir des effets sur le signal de dilatation mesuré.

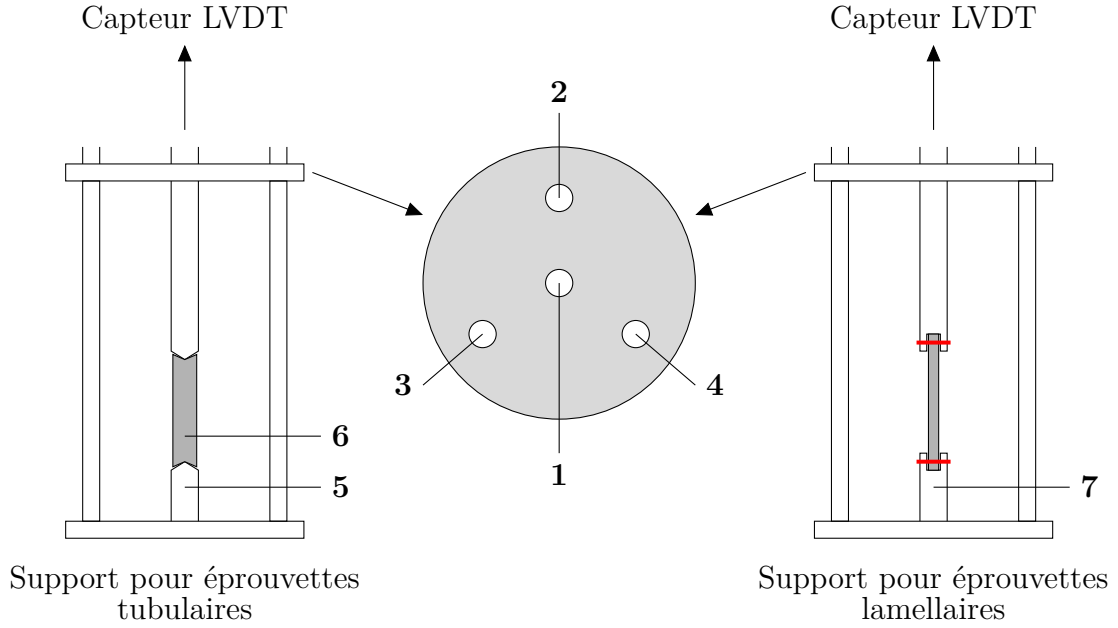
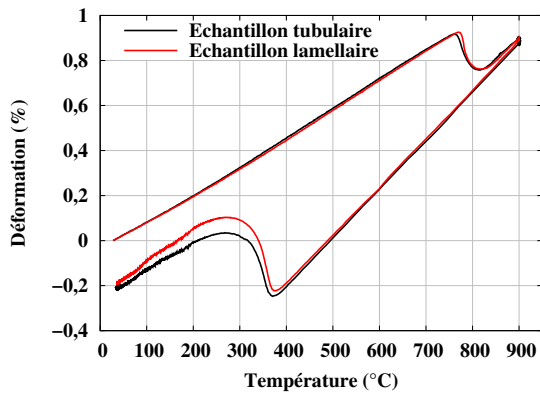


Fig. A.1: Schéma des supports dilatométriques

Comparaison des résultats

Pour évaluer la validité du nouveau support, les signaux dilatométriques obtenus lors d'essais de trempe martensitique (après une austénitisation à 900°C pendant 20 minutes) sur une éprouvette tubulaire et lamellaire ont été comparés (figure A.2). L'exploitation des courbes dilatométriques permet de déterminer les coefficients de dilatation au chauffage (structure ferrito-perlitique) et au refroidissement (structure austénitique) ainsi que les températures caractéristiques de transformation Ac_1 , Ac_3 et Ms (mesurées par la méthode du décollement de la tangente), les résultats sont présentés dans le tableau A.2.

Pour les deux cas de figure présentés, les valeurs mesurées sont très proches entre les deux géométries testées. Les légères différences observées peuvent être principalement attribuées aux incertitudes de mesures ainsi qu'à de légères hétérogénéités chimiques d'une éprouvette



	Éprouvette tubulaire	Éprouvette lamellaire
α_{FP} (K^{-1})	$12,8 \cdot 10^{-6}$	$13,0 \cdot 10^{-6}$
α_A (K^{-1})	$21,6 \cdot 10^{-6}$	$21,3 \cdot 10^{-6}$
Ac_1 ($^{\circ}C$)	756	761
Ac_3 ($^{\circ}C$)	823	829
Ms ($^{\circ}C$)	387	388

Fig. A.2: Comparaison des courbes dilatométriques obtenues lors d'essais de trempe martensitique sur des échantillons d'acier de base de géométrie tubulaire et lamellaire.

Tab. A.2: Comparaison des coefficients de dilatation thermique moyen de la structure ferrito-perlitique au chauffage (α_{FP}), de la structure austénitique au refroidissement (α_A) ainsi que des températures de transformation caractéristiques mesurées sur les courbes dilatométriques provenant des deux géométries d'éprouvette.

à l'autre. La principale différence réside dans l'amplitude de transformation martensitique plus importante pour l'essai sur une éprouvette de géométrie lamellaire, sans que cela n'ait d'influence significative sur l'avancement de la transformation en fonction de la température.

Annexe 2

Compléments sur la détermination et l'exploitation des distributions des temps de séjour

Dans le chapitre III, le fonctionnement hydrodynamique du four à thermobalance de laboratoire a été étudié en analysant les distributions de temps de séjour (DTS) sous différentes conditions de circulations gazeuses. Nous proposons ici un complément pour la manipulation ainsi que pour l'interprétation des données issues des mesures de DTS variables pour tout réacteur chimique.

Nous détaillerons tout d'abord la méthode de transformation des données brutes recueillies lors des mesures en données réduites permettant une comparaison plus adaptée entre différents résultats. Les méthodes de détermination de dysfonctionnement d'un réacteur par mesure de la DTS seront ensuite présentées.

Pour plus de détails concernant le fonctionnement des réacteurs chimiques, nous renvoyons vers l'ouvrage de référence écrit par Villiermaux [55].

Représentation en coordonnées réduites

La DTS d'un réacteur réel, caractérisant la dispersion du temps de séjour (t_s) des différentes molécules, est représentée par la fonction $E(t_s)$ (fonction de distribution de temps de séjour). Cette fonction indique que la fraction du débit de sortie contenant les molécules ayant séjourné pendant un temps compris entre t_s et t_s+dt_s est égal au produit $E(t_s).dt_s$, en d'autres termes, elle peut être assimilée à la densité de probabilité du temps de séjour t_s dans le débit de sortie.

Expérimentalement, la DTS s'obtient à partir de la réponse donnée par un traceur en sortie de réacteur caractérisée par la fonction $y(t_s)$. A partir de la mesure de $y(t_s)$, la DTS est définie par la relation :

$$E(t_s) = \frac{y(t_s)}{S} \quad (\text{A.39})$$

où S représente l'intégrale de la fonction $y(t_s)$ mesurée :

$$S = \int_0^{+\infty} y(t_s).dt_s \quad (\text{A.40})$$

La connaissance de la fonction de distribution $E(t_s)$ permet de calculer le temps de séjour moyen (t_m) des molécules dans le réacteur défini par la relation :

$$t_m = \int_0^{+\infty} t_s.E(t_s).dt_s \quad (\text{A.41})$$

Pour interpréter et comparer plus facilement des résultats obtenus lors de différents essais, il est commode de définir la DTS en coordonnées réduites. Cette transformation permet entre autres de s'affranchir de l'influence de la quantité de traceur injecté en entrée de four en début d'analyse. Pour ce faire, il est nécessaire de définir la notion de temps réduit (t_r) :

$$t_r = \frac{t_s}{t_m} \quad (\text{A.42})$$

Dans le repère des temps réduit, le temps de séjour moyen correspond systématiquement au temps $t_r=1$. La fonction intégrale distribution des temps de séjour devient alors :

$$F(t_r) = \int_0^{+\infty} E(t_r).dt_r \quad \text{Avec :} \quad E(t_r) = t_m.E(t_s) \quad (\text{A.43})$$

La fonction $F(t_r)$ varie donc entre 0 et 1 et représente la proportion de molécules "traceur" ayant circulé dans le réacteur puis ayant été détectées en sortie. Cette fonction permet donc de situer de façon simple le comportement hydrodynamique du réacteur entre les deux cas limites : réacteur piston et réacteur parfaitement agité. La figure II.9(b), présentée au chapitre III, illustre la fonction $F(t_r)$ du réacteur à thermobalance de laboratoire située entre les deux cas limites.

Diagnostics de mauvais fonctionnement d'un réacteur

La mesure directe des distributions des temps de séjour permet également de statuer sur le bon fonctionnement du réacteur. Pour cela, il est nécessaire de calculer le temps de séjour moyen théorique (τ) des molécules au sein du réacteur. Ce paramètre est directement obtenu à partir des caractéristiques géométriques du réacteur ainsi que du débit de circulation des gaz dans l'enceinte :

$$\tau = \frac{V_R}{Q} \quad (\text{A.44})$$

Où V_R représente le volume utile du réacteur (égal au volume du réacteur soustrait du volume de la charge) et Q le débit volumique à travers le réacteur.

La comparaison entre les temps de séjour moyen expérimental et théorique permet de distinguer 2 types de dysfonctionnement d'un réacteur :

- $t_m > \tau$: Existence d'un court-circuit. Schématisé à la figure A.3(a), le signal des DTS présente deux pics de réponses consécutifs, le premier correspondant à la sortie du court-circuit et le second à la DTS du reste du réacteur.
- $t_m < \tau$: Existence d'un volume mort. Schématisé à la figure A.3(b), on remarque une trainée de la courbe des DTS caractéristique d'une diffusion des molécules au sein des zones stagnantes du réacteur.

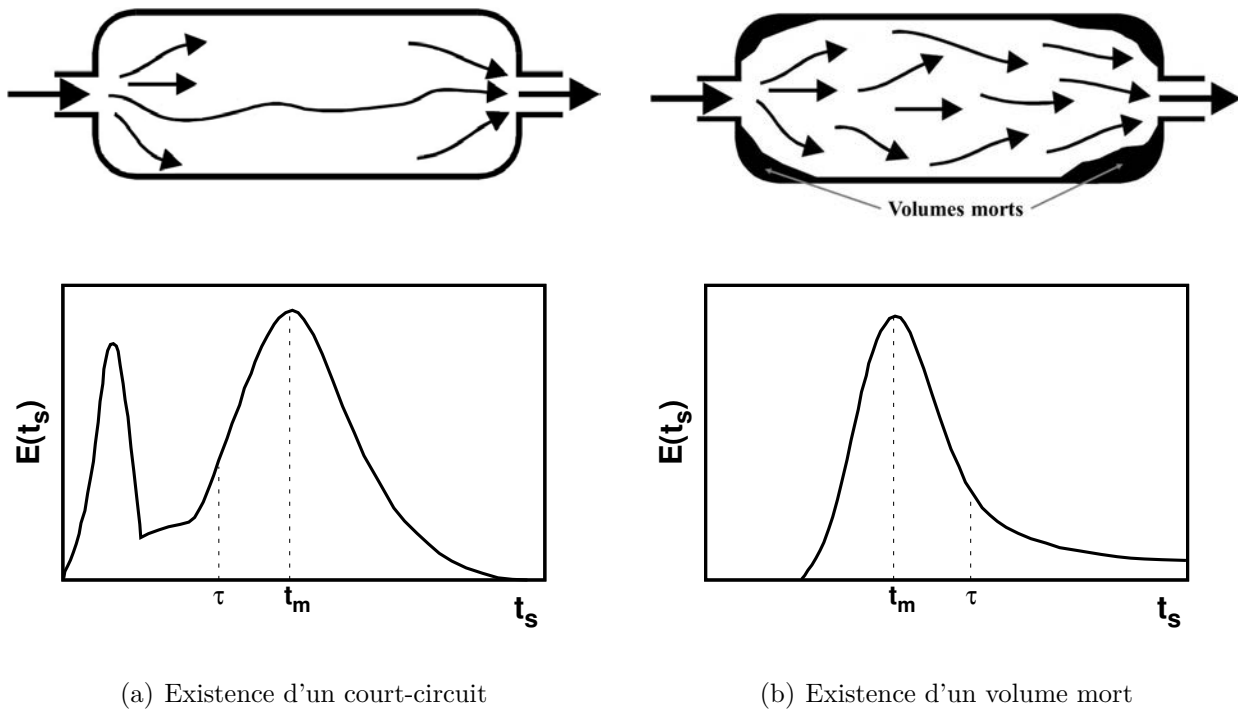


Fig. A.3: Diagnostics de mauvais fonctionnement d'un réacteur chimique.

Annexe 3

Suivi par DRHXE des transformations de phases lors du chauffage de l'acier de base et des aciers enrichis (C, N et C+N)

Acier de base ($\%_m\text{C}=0,246$)

Les résultats obtenus par DRX *in situ* et par dilatométrie lors du chauffage d'une éprouvette de l'acier de base sont présentés aux figures A.4(a) et A.5(a).

La microstructure initiale ferrito-perlitique de l'acier de base est constituée de 97,5%_m de ferrite et 2,5%_m de cémentite (entièrement contenue dans le constituant perlitique). Le chauffage à 10°C.s⁻¹ de cette structure conduit à la dissolution simultanée de la ferrite et de la cémentite à partir d'une température Ac₁ de 772°C, mesurée par la méthode du décollement de la tangente sur la courbe thermodilatométrique. L'état complètement austénitique est atteint pour une température Ac₃ de 840°C. Les températures de transformations déterminées par DRXHE sont peu précises, étant donnée la faible fréquence d'acquisition des diffractogrammes (1 cliché tous les 30°C environ). Les valeurs approximatives obtenues par DRX sont néanmoins en relativement bon accord avec celles déterminées lors des essais de dilatométrie. La cémentite achève de se dissoudre entre 780 et 820°C. On retrouve ainsi les deux étapes d'austénitisation bien connues dans le cas d'une microstructure ferrito-perlitique : dissolution rapide de la perlite suivie de la transformation ferrite→austénite.

Les évolutions de taux de phases mesurées présentent un décalage constant de 65°C environ par rapport à celles prédites par l'équilibre thermodynamique attribué à l'effet de la vitesse de chauffage [172].

Acier enrichi en carbone ($\%_m\text{C}=0,57$)

Les résultats obtenus par DRX *in-situ* et par dilatométrie lors du chauffage d'éprouvettes de l'acier enrichi en carbone sont présentés aux figures A.4(b) et A.5(b). Les échantillons ayant été trempés à la fin du traitement d'enrichissement, la microstructure initiale est dans ce cas constituée de 92,1%_m de martensite (α') et de 7,9%_m d'austénite résiduelle (γ^{res}). Sur les diffractogrammes, la structure martensitique se distingue de la structure ferritique par un dédoublement des pics de diffraction, bien visible pour ceux acquis à basse température. Il est donc possible de déterminer le rapport c/a de la martensite rendant compte de la tétragonalité de la maille.

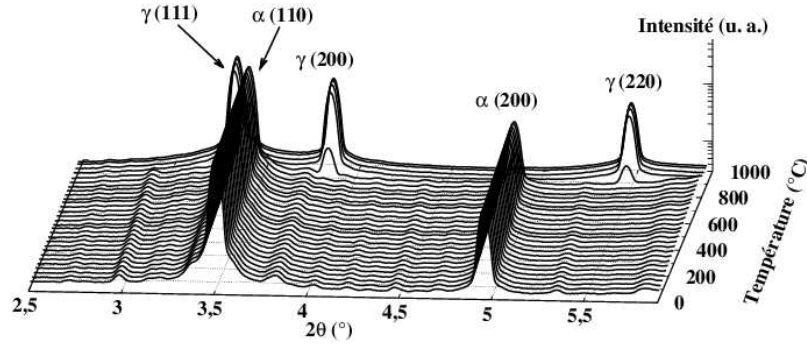
Lors de la montée en température, le revenu de la martensite est observé. Le revenu peut se décomposer classiquement en 3 étapes principales [177, 178] :

- Migration du carbone pour ségréger dans les défauts du réseau, former des clusters et des carbures de transition non détectés sur les diffractogrammes. Cette étape est caractérisée par une baisse de la tétragonalité de la maille martensitique entre 150 et 380°C et par contraction de l'éprouvette visible sur la courbe dilatométrique.

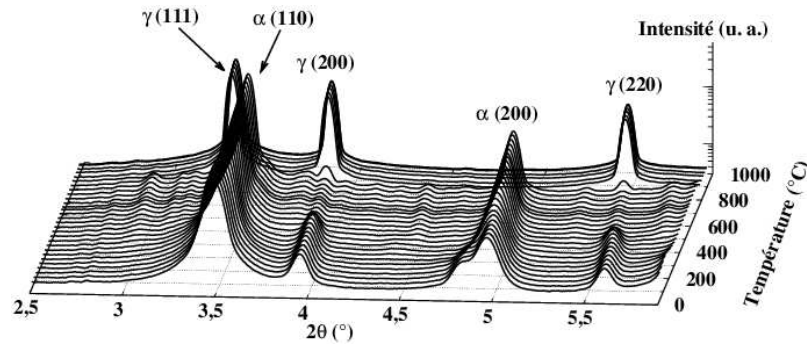
- Décomposition de l'austénite résiduelle entre 350 et 420°C .

- Formation de la cémentite entre 380 et 720°C. Il est également possible de remarquer la contraction sur la courbe dilatométrique lors de la formation des carbures. À 380°C, une chute brutale de la tétragonalité est également observée, elle correspond au retour à la maille ferritique.

Les températures Ac₁ et Ac₃ sont respectivement de 745 et 787°C. L'austénitisation se



(a) Acier de base



(b) Acier à 0,57%_mC

Fig. A.4: Diffractogrammes enregistrés lors du chauffage à 10°C.s^{-1} de l'acier de base (a) et de l'acier enrichi en carbone (b).

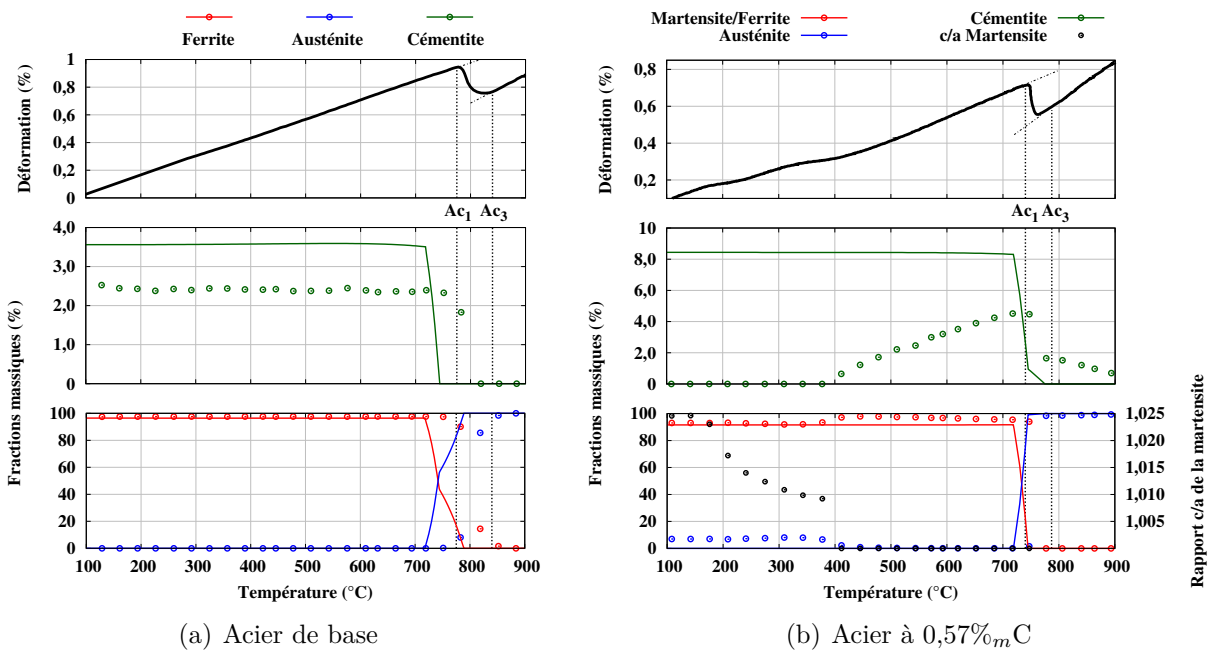


Fig. A.5: Évolution des taux de phases obtenus par affinement Rietveld des diffractogrammes, comparaisons aux calculs d'équilibre (lignes continues) et aux signaux dilatométriques acquis sur le DCR.

déroule avec d'abord la transformation simultanée de la ferrite et de la cémentite conduisant à la dissolution complète de la ferrite et ensuite dissolution de la cémentite restante jusqu'à la température d'austénitisation de 900°C.

Acier enrichi en azote ($\%_m\text{C}=0,13$ - $\%_m\text{N}^T=0,36$)

Les résultats obtenus par DRX *in-situ* et par dilatométrie lors du chauffage d'une éprouvette de l'acier enrichi en azote sont présentés aux figures A.6(a) et A.7(a). La microstructure initiale est composée de 79,8%_m de ferrite, 19,3%_m d'austénite résiduelle, 0,5%_m de nitrure de chrome CrN et 0,4%_m de cémentite. Les nitrures de chrome sont issus de la précipitation à haute température lors de l'enrichissement. L'absence de dédoublement des pics de diffraction de la ferrite ainsi que la présence de cémentite nous laisse penser à une microstructure initiale majoritairement bainitique formée lors de la trempe à l'huile après enrichissement.

Au début du chauffage, jusqu'à 520°C, les taux de phases mesurés par DRXHE restent constants. À partir de 520°C, la fraction d'austénite résiduelle diminue et la fraction de cémentite augmente. La précipitation de nitrures ou de carbonitrures n'est ici pas détectée au cours du chauffage comme cela est généralement observé lors du revenu de martensites à l'azote [179, 180, 181, 182, 183, 143] ce qui laisse supposer que le taux de martensite (si il y en a) est faible. Le taux de nitrures de chrome mesuré par DRXHE semble montrer une légère diminution mais les variations mesurées restent inférieures à l'incertitude de mesure. Par ailleurs, la courbe dilatométrique ne permet pas d'identifier des évolutions microstructurales en dessous de Ac_1 .

L'austénitisation commence à une température Ac_1 de 702°C par la dissolution rapide de la cémentite conformément aux calculs d'équilibre. La température de fin d'austénitisation mesurée (825°C) est également proche de celle prédite par l'équilibre. Cependant, dans le domaine de température compris entre A_1 et A_3 , la cinétique d'apparition de l'austénite obtenue expérimentalement s'établit de manière plus rapide que celle prévue par les calculs.

Acier enrichi en carbone+azote ($\%_m\text{C}=0,65$ - $\%_m\text{N}^T=0,51$)

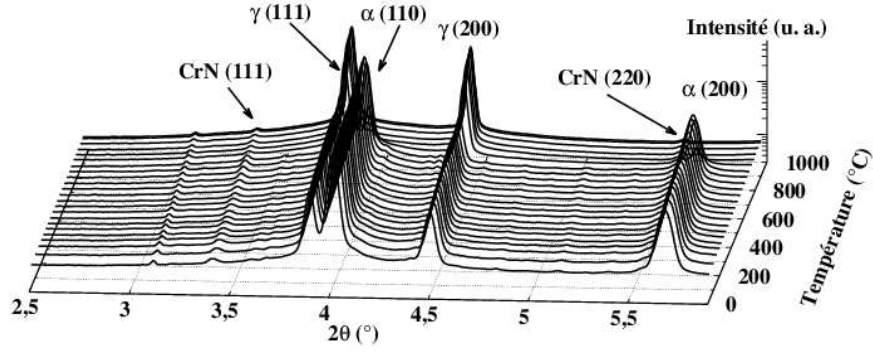
Les résultats obtenus par DRX *in-situ* et par dilatométrie lors du chauffage d'une éprouvette de l'acier enrichi en carbone+azote sont présentés aux figures A.6(b) et A.7(b). La microstructure initiale est composée de 95,7%_m de ferrite, 1,9%_m d'austénite, 1,2%_m de nitrure de chrome CrN et 1,2%_m de cémentite. Par analogie aux observations réalisées sur l'échantillon enrichi en azote, il est possible de supposer que la microstructure initiale est composée de bainite au regard de la présence de cémentite et du non dédoublement des pics de ferrite. De plus, la présence de contractions sur la courbe dilatométrique est caractéristique du revenu de la martensite, ce qui indique la présence de martensite au sein de la microstructure initiale.

Les températures Ac_1 et Ac_3 valent 685°C et 763°C. La transformation de la matrice ($\alpha \rightarrow \gamma$) s'établit avec un décalage en comparaison aux calculs d'équilibre qui peut être lié à l'effet de la vitesse de chauffage.

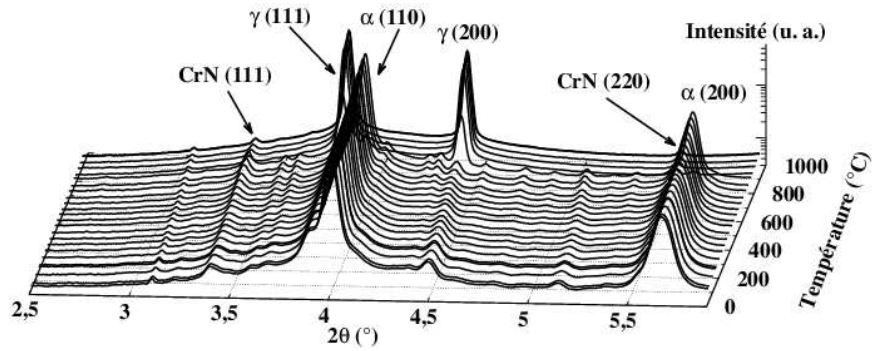
Analyse des températures de transformation

Les résultats précédents permettent d'analyser les effets du carbone et de l'azote sur les températures de transformations au chauffage (tableau A.3).

Les points de transformation de l'acier enrichi en carbone (C) sont plus faibles que ceux de l'acier de base (B), comme attendu compte tenu de la stabilisation de l'austénite par le carbone. Pour ces deux aciers, les points de transformation expérimentaux sont supérieurs de quelques dizaines de degrés par rapport au calcul thermodynamique. On peut attribuer ces écarts à l'effet de la vitesse de chauffage et à la précision des bases de données

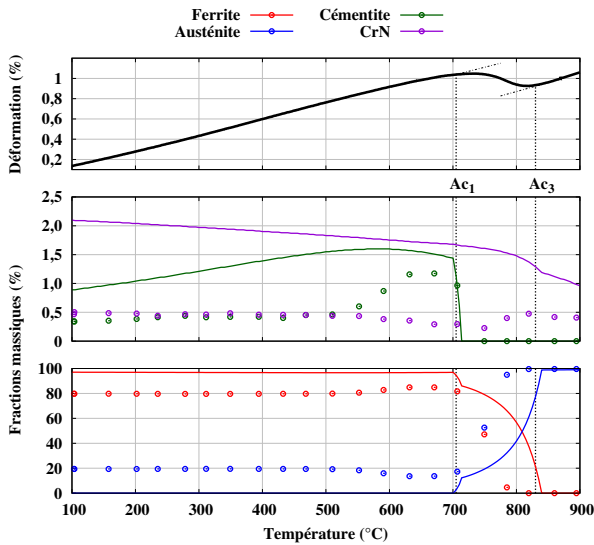


(a) Acier à 0,13%_mC et 0,26%_mN^γ

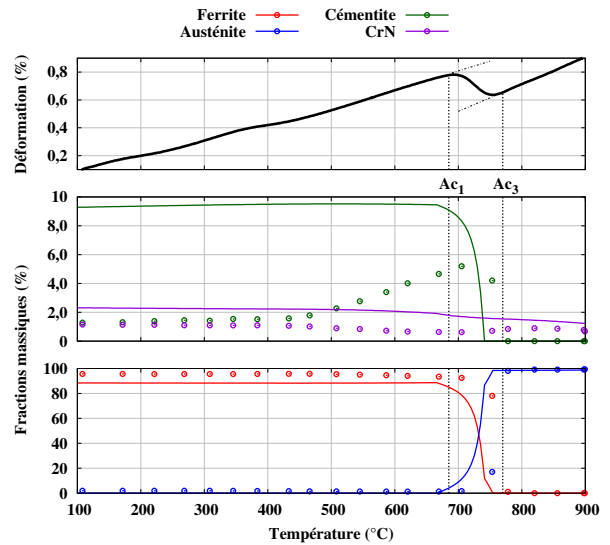


(b) Acier à 0,65%_mC et 0,25%_mN^γ

Fig. A.6: Diffractogrammes enregistrés lors du chauffage à 10°C.s^{-1} de l'acier enrichi en azote (a) et en carbone+azote (b).



(a) Acier à 0,13%_mC et 0,26%_mN^γ (0,36%_mN^T)



(b) Acier à 0,65%_mC et 0,25%_mN^γ (0,51%_mN^T)

Fig. A.7: Évolution des taux de phases obtenus par affinement Rietveld des diffractogrammes, comparaisons aux calculs d'équilibre (lignes continues) et aux signaux thermodynamiques acquis sur le DCR.

Ech.	% _m C (±0,04% _m)	% _m N ^T (éq.II.17)	Ac ₁ (exp.)	A ₁ (éq.)	ΔT (Ac ₁ -A ₁)	Ac ₃ (exp.)	A ₃ (éq.)	ΔT (Ac ₃ -A ₃)
B	0,246	0	772	718	54	840	789	51
C	0,57	0	745	714	31	787	765	22
N	0,13	0,36	702*	700	2	825	835	-10
CN	0,65	0,51	685	665	20	763	754	9

Tab. A.3: Comparaisons des températures de transformation (en °C) expérimentales et calculées à l'équilibre (Thermo-Calc - TCFE7) lors du chauffage à 10° C.s⁻¹ des différents aciers.

* L'incertitude obtenue sur la température Ac₁ de l'acier enrichi en azote est de l'ordre de ±30° C (régie par les acquisitions en DRXHE).

thermodynamiques. Certains auteurs [184, 185] ont également montré comment la diffusion plus lente des éléments substitutionnels pouvait ralentir la dissolution de la cémentite et donc l'austénitisation. L'écart entre expérience et calcul thermodynamique est plus élevé pour l'acier de base que pour l'acier enrichi en carbone. Par exemple pour la température A₃¹, cet écart vaut respectivement 51 et 22°C. Cet écart plus grand provient du fait que la microstructure initiale de l'acier de base est ferrito-perlitique. Il est en effet connu que la vitesse de chauffage influence les cinétiques d'austénitisation, notamment pour une telle microstructure, en raison des distances de diffusion plus élevées. Pour un acier similaire de microstructure initiale ferrito-perlitique chauffé également à 10°C.s⁻¹ [172], l'écart entre A₃ et Ac₃ était de 43°C.

Par rapport à l'acier de base (B), l'ajout d'azote dans l'acier enrichi en azote (N) réduit drastiquement le point Ac₁ qui passe de 772 à 702°C. L'effet sur Ac₃ est moins marqué : il passe de 840 à 825°C. Les calculs thermodynamiques ne permettent pas de rendre compte de ces diminutions. Entre les alliages B et N, la température A₁ diminue seulement de 718 à 700°C. Quant à la température A₃, elle augmente au contraire de 785 à 835°C. L'acier CN présente des points de transformation plus faibles que l'acier N, comme attendu au vu de la plus grande concentration en éléments interstitiels. On remarque que les points de transformation expérimentaux des deux aciers contenant de l'azote, N et CN, sont plus proches de l'équilibre que dans le cas de aciers B et C. Par exemple l'écart entre A₁ et Ac₁ est seulement de 2 et 20°C pour les aciers N et CN, au lieu de 58 et 31°C pour les aciers B et C. De même, les écarts entre température A₃ et Ac₃ sont plus faibles, voire négatifs.

Ech.	% _m C (±0,04% _m)	% _m N ^T (éq.II.17)	Ac ₃ (exp.)	A ₃ (éq.)	ΔT (Ac ₃ -A ₃)	A' ₃ (éq.)	ΔT (Ac ₃ -A' ₃)
N	0,13	0,36	825	835	-10	778	47
CN	0,65	0,51	763	754	9	722	41

Tab. A.4: Comparaisons des températures Ac₃ des échantillons enrichis en azote et carbone+azote avec les valeurs obtenues par calculs d'équilibre (Thermocalc - TCFE7). La valeur A'₃ correspond à la valeur calculée en écartant la phase CrN lors du calcul).

La comparaison des points de transformation expérimentaux avec l'équilibre est cepen-

1. Les dénominations A_{1/3} correspondent à des valeurs théorique d'équilibre calculée en considérant une vitesse de chauffage infiniment lente tandis que les dénominations Ac_{1/3} font référence aux mesures réalisées lors du chauffage.

dant à analyser avec certaines précautions dans le cas des aciers contenant de l'azote, en raison de la présence des nitrures de chrome. En effet, les calculs d'équilibre prédisent des fractions de CrN nettement supérieures aux mesures issues de DRX. Dans ces calculs, la concentration en éléments N et Cr dans la matrice est donc probablement sous-estimée. Dans le but d'être représentatif des compositions réelles en solution solide, d'autres calculs d'équilibre ont été effectués en suspendant la phase CrN¹ tout en réduisant la composition globale en chrome et en azote pour prendre en compte la proportion de ces éléments mobilisée par les nitrures :

$$\%_m N^{mod.} = \%_m N^T - w_{CrN} \%_m N^{CrN} \quad (A.45)$$

$$\%_m Cr^{mod.} = \%_m Cr^0 - w_{CrN} \%_m Cr^{CrN} \quad (A.46)$$

Avec w_{CrN} la fraction massique de nitrures de chrome obtenue par DRXHE, $\%_m N^{CrN}=21$, $\%_m Cr^{CrN}=79$ et $\%_m Cr^0$ la teneur en chrome nominale de l'alliage (=1,31). Les valeurs de A_3 ainsi obtenues pour les compositions relatives aux échantillons N et CN sont présentées dans le tableau A.4. Les valeurs de A_3 ainsi obtenues sont respectivement de 778°C et 722°C pour les alliages N et CN. Après correction, les températures A_3 calculées sont donc plus faibles mais présentent des écarts plus importants avec l'expérience. Ces nouveaux écarts sont similaires pour les deux aciers et du même ordre de grandeur que pour les aciers sans azote, B et C. La concentration de la matrice pourrait être corrigée plus précisément, en tenant compte du fait que le carbone est soluble dans les CrN[186, 187], selon les calculs d'équilibre effectués avec Thermo-Calc. La solubilité de C dans CrN peut aller jusqu'à $Cr(C_{0,3}N_{0,7})$ pour l'échantillon enrichi en azote. Elle dépend entre autres de la température et de la composition globale de l'alliage considéré. Cependant, n'ayant jamais mis en évidence expérimentalement la présence de carbone dans les CrN, nous avons considéré une teneur en carbone nulle dans cette phase lors du calcul de la composition modifiée (eq. A.45 et A.46).

1. La base de donnée TCFE7 ne reconnaît pas la phase CrN en tant que composé défini mais la considère comme une décomposition spinodale de l'austénite notée FCC_A1#2.

Annexe 4

Analyse de la transformation ferrito-perlitique : approche thermodynamique

Il est admis que lors d'une transformation ferrito-perlitique, la transformation perlitique commence lorsque l'austénite enrichie en carbone rejeté par la ferrite (α) devient sursaturée vis-à-vis de la précipitation de cémentite. Selon l'extrapolation d'Hultgren [111], la limite de solubilité en carbone correspond à l'extrapolation de la ligne A_m délimitant les domaines d'équilibre austénite (γ) et $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$. Cette analyse se vérifie bien dans le cas du système binaire Fe-C (voir par exemple [122]). En revanche lorsque les aciers sont alliés, le système est souvent hors équilibre thermodynamique à cause de la diffusion des éléments d'alliage substitutionnels qui est beaucoup plus lente que celle du carbone. La figure A.8 présente la coupe isoplète du système calculée à l'aide du logiciel ThermoCalc[®] et de la base de données *TCFe7*. Elle indique les phases présentes à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et de la concentration en carbone dans le système (il n'est pas possible d'y lire la concentration en carbone à l'équilibre dans les phases, comme sur un diagramme binaire Fe-C). En figure A.8 sont tracées les extrapolations des frontières $\gamma + \alpha / \gamma$ et $\gamma + \text{carbures} / \gamma$ calculées en supposant l'équilibre thermodynamique respectivement γ / α et $\gamma / \text{carbures}$. Selon l'extrapolation d'Hultgren, la transformation perlitique devient possible lorsque la concentration en carbone dans l'austénite dépasse celle indiquée par la limite extrapolée $\gamma + \text{carbures} / \gamma$.

La concentration moyenne en carbone dans l'austénite lors de la transition ferrite/perlite a été estimée à partir des mesures de taux de ferrite pro-eutectoïde (section III.3) via un bilan de matière :

$$w_C^0 = f_m^\alpha w_C^\alpha + f_m^\gamma w_C^\gamma \quad (\text{A.47})$$

avec w_C^0 la teneur en carbone de l'acier, f_m^ϕ et w_C^ϕ la fraction massique et la teneur en carbone de la phase ϕ (ferrite pro-eutectoïde α ou austénite γ). La concentration en carbone dans la ferrite pro-eutectoïde a été négligée. Les valeurs sont reportées en Figure A.8. Pour tous les essais, l'austénite s'est enrichie en carbone bien au-delà de l'extrapolation de la ligne A_m . L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique ne permet donc pas de rendre compte des résultats expérimentaux.

Ensuite, il est important de déterminer si ces écarts à l'équilibre proviennent d'effets cinétiques liés à la diffusion lente des éléments substitutionnels par rapport à celle du carbone. Deux modèles courants seront utilisés : le para-équilibre et l'équilibre local sans partition (LENP) [109, 110, 188]. Selon ces modèles, les phases ferrite et cémentite se forment sans partition des éléments d'alliage. La composition chimique en éléments substitutionnels reste alors identique à celle de la phase mère austénite à l'intérieur du réseau substitutionnel :

$$u_X^\phi = u_X^0 \quad (\text{A.48})$$

Où X correspond aux différents éléments substitutionnels de l'austénite dans la phase ϕ (ferrite pro-eutectoïde α ou carbures). Les u -fractions s'écrivent :

$$u_X = \frac{x_X}{1 - x_C} \quad (\text{A.49})$$

Avec x_X la fraction molaire de l'élément X .

Les hypothèses de para-équilibre et de LENP concernent les conditions aux interfaces lors de la croissance dans l'austénite des phases α ou carbures. Dans le cas de l'équilibre

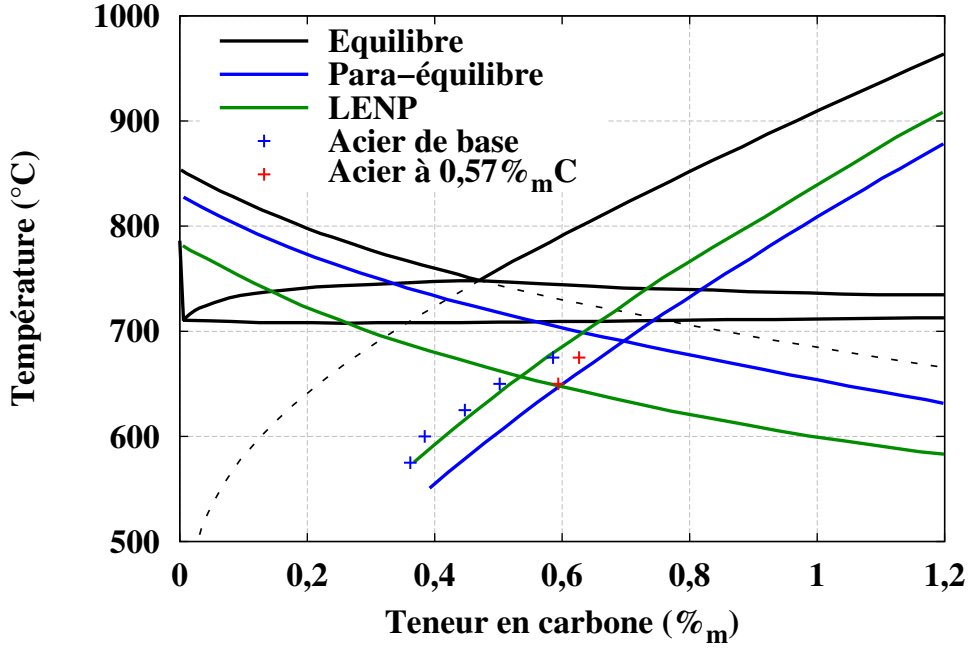


Fig. A.8: Coupes isoplètes du diagramme de phases de l'acier de l'étude selon différentes conditions d'équilibre (logiciel ThermoCalc[®], base de données TCFE γ). Les points expérimentaux sont calculés à partir des fractions de ferrite mesurées expérimentalement à différentes températures de transformation.

local (LENP), on a :

$$\mu_i^{\phi/\gamma} = \mu_i^{\gamma/\phi} \quad (\text{A.50})$$

Où i représente les différents éléments (y compris le carbone), et :

$$u_X^{\phi/\gamma} \simeq u_X^0 \quad (\text{A.51})$$

avec $\mu_i^{\phi/\gamma}$ et $\mu_i^{\gamma/\phi}$ le potentiel chimique local de l'élément i de part et d'autre de l'interface γ/ϕ , $u_X^{\phi/\gamma}$ la u -fraction en élément X dans la phase ϕ à l'interface avec γ . Dans le cas du para-équilibre, seul le carbone diffuse assez rapidement par rapport à la vitesse de l'interface pour égaliser localement son potentiel chimique :

$$\mu_C^{\phi/\gamma} = \mu_C^{\gamma/\phi} \quad (\text{A.52})$$

les u -fractions en éléments substitutionnels restent identiques de part et d'autre de l'interface :

$$u_X^{\phi/\gamma} = u_X^0 \quad (\text{A.53})$$

et :

$$\sum_X u_X (\mu_X^{\phi/\gamma} - \mu_X^{\gamma/\phi}) = 0 \quad (\text{A.54})$$

Le logiciel ThermoCalc[®] permet de résoudre ce dernier système d'équations, pour l'hypothèse de para-équilibre. Si on suppose la croissance en mode LENP, les étapes de calcul ont été décrites pour un système ternaire [108], que nous adaptons à notre acier multi-constitué :

- Calcul des u -fractions : $u_X^0 = x_X^0 / (1 - x_C)$.

- Calcul de la concentration en carbone dans l'austénite en équilibre thermodynamique avec la ferrite ou les carbures ($x_C^{\gamma/\phi}$), en imposant $u_X^\phi = u_X^0$ pour les éléments substitutionnels.

- Calcul de x_C^γ avec $\mu_C^\gamma = \mu_C^{\gamma/\phi}$ et $u_X^\gamma = u_X^0$. Cette troisième étape est négligée car x_C^γ et $x_C^{\gamma/\phi}$ sont proches.

Les concentrations massiques en carbone dans l'austénite à l'interface avec la ferrite ou les carbures sont tracées en Figure A.8 selon les hypothèses de para-équilibre et LENP. De manière analogue à l'analyse d'Hultgren, la croissance des carbures en mode para-équilibre ou LENP devient possible lorsque la concentration moyenne en carbone dans l'austénite dépasse les limites de solubilité. Pour l'acier de base, les points expérimentaux sont sensiblement en-deçà de la ligne de para-équilibre, mais proches de la ligne LENP. En revanche pour l'acier enrichi en carbone, ces points se situent entre les deux modèles. Cependant, ces derniers points expérimentaux sont moins précis à cause des faibles taux de ferrite pro-eutectoïde mesurés (4 et 9%).

Les courbes calculées permettent également d'estimer la température de Hultgren selon les deux hypothèses PE ou LENP. Pour l'acier enrichi à 0,57%_mC, on obtient respectivement 636 et 671°C. La valeur expérimentale se situe entre 600 et 625°C, donc plus proche de l'hypothèse de para-équilibre. Enfin, selon l'équilibre, l'acier enrichi en carbone devrait être hyper-eutectoïde, tandis que selon l'hypothèse de para-équilibre, cet acier est hypo-eutectoïde, conformément à l'expérience. C'est presque vrai également pour l'hypothèse LENP.

La perlite se forme donc vraisemblablement avec une partition limitée des éléments substitutionnels et selon mode proche du mode LENP. Il faut cependant mentionner que selon [108], non seulement la cémentite, mais aussi la ferrite doivent pouvoir croître en mode LENP (si on considère un modèle simple où la cémentite et la ferrite de la perlite croissent indépendamment dans γ). Pour cela, la concentration en carbone dans l'austénite ne doit pas excéder la limite de solubilité du carbone. C'est bien le cas pour tous les points expérimentaux à l'exception des essais à 675°C.

Annexe 5

Transformations de phases au refroidissement en conditions anisothermes

Pour valider le modèle de calcul des cinétiques de transformations de phases, des déterminations expérimentales des cinétiques de transformation au cours de refroidissements continus ont été réalisées. Des analyses microstructurales et des mesures de dureté ont également été effectuées.

Exploitation des courbes de dilatométrie

Le dépouillement des signaux dilatométriques permettant d'obtenir les cinétiques de transformation lors du refroidissement s'établit à partir de la courbe de déformation en fonction de la température. Ceci est illustré à la figure A.9(a) pour le refroidissement à $10^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ d'une éprouvette d'acier de base. Pour déterminer les taux de constituants formés en fonction de la température, il convient dans un premier temps d'extrapoler les dilatations linéaires de la microstructure finale ainsi que de la phase austénitique avant transformation (droites mauves sur la figure A.9(a)). Pour chaque température, la fraction d'austénite décomposée est déterminée par le calcul du ratio $d_2/(d_1 + d_2)$. Cette méthode de dépouillement suppose une déformation isotrope de l'éprouvette lors du cycle thermique et que la déformation est proportionnelle au taux d'austénite décomposée. On obtient ainsi la cinétique de transformation en fonction de la température et du temps (figure A.9(b)).

Trempe martensitique

L'avancement des transformations martensitiques en fonction de la température lors d'essais de trempe sur l'acier de base, l'acier enrichi en carbone et l'acier enrichi en carbone+azote est présenté à la figure A.10. Les températures de début et de fin de transformation martensitique ainsi que les duretés associées sont reportées dans le tableau A.5. Comme nous l'avons vu précédemment, il n'a pas été possible de réaliser des essais de trempe

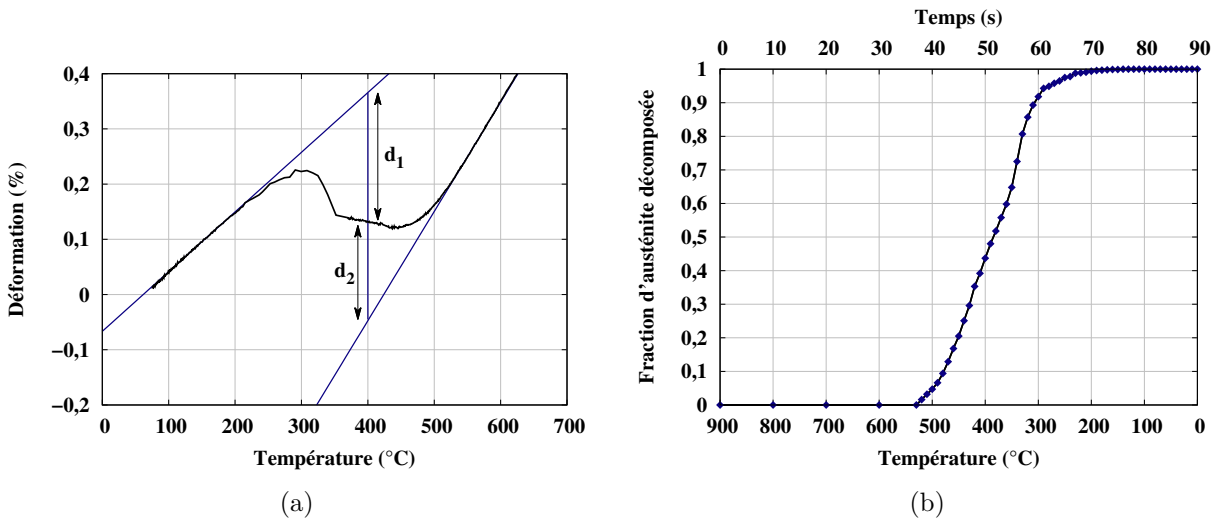
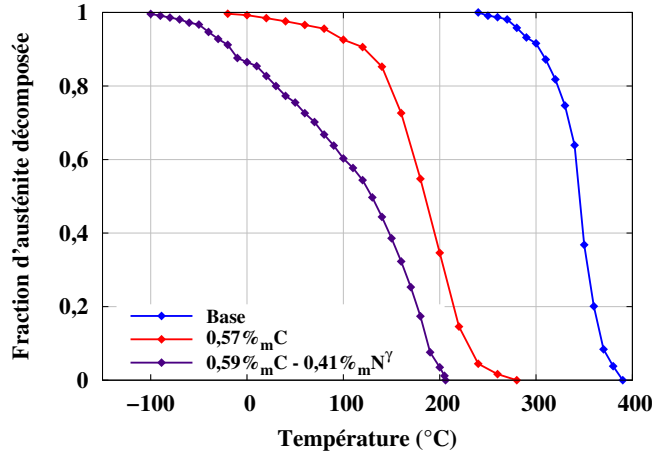


Fig. A.9: Exemple de caractérisation des cinétiques de transformations lors d'un refroidissement à $10^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ sur l'acier de base.

(a) Dilatation mesurée en fonction de la température et illustration de la méthode de dépouillement.

(b) Cinétique de transformation de l'austénite en fonction de la température et du temps.



Ech.	Ms (°C)		Mf (°C)	HV (300 g)
	exp.	calc.		
B	390	378	240	415
C	260	241	-30	879
CN	205	233	-105	903

Fig. A.10: Progression de la transformation martensitique en fonction de la température lors d'essais de trempe sur des éprouvettes de différentes compositions en carbone et en azote.

Tab. A.5: Températures de début (Ms) et de fin (Mf) de transformation martensitique pour les différents aciers et duretés associées. Comparaison au Ms calculé selon la formule de Andrews [173]. B acier de base ; C acier à 0,57%_mC ; CN acier à 0,59%_mC et 0,41%_mN.

martensitique sur les aciers enrichis en azote compte tenu de leur trempabilité trop faible par rapport aux vitesses de refroidissements maximales réalisées sur le DCR.

Les essais montrent que la température Ms est d'autant plus basse que la teneur en interstitiels augmente, résultat en accord avec le caractère γ -gène du carbone et de l'azote. Les valeurs expérimentales de Ms sont comparées à celles calculées avec la formule de Andrews [173] au tableau A.5. Les écarts sont de l'ordre de 20°C pour les aciers B et C et de 30°C pour l'acier CN. Il peut être remarqué que le domaine de température sur lequel la transformation martensitique s'établit est plus important pour les échantillons enrichis que pour l'acier de base. Il apparaît également comme attendu que la dureté de la martensite augmente avec la teneur en éléments interstitiels. Cependant, il semble que le carbone a un "pouvoir durcissant" plus important que celui de l'azote compte tenu de l'augmentation relativement faible de la dureté de la martensite entre l'échantillon enrichi en carbone et celui enrichi en carbone+azote.

Refroidissements continus linéaires

Les cinétiques anisothermes ont été mesurées pour différentes compositions en carbone et en azote et pour 2 vitesses de refroidissement : 2 et 0,5°C.s⁻¹ (figures A.11(a) et A.11(b)). Les duretés et que les fractions de constituants en fin d'essai sont résumées dans le tableau A.6.

Lors du refroidissement à 2°C.s⁻¹ sur l'acier de base, l'austénite se décompose en ferrite (37%), bainite (42%) et martensite (21%). Ces constituants sont visibles sur la microstructure (figure A.12(a)). L'acier à 0,57%_mC présente quant à lui une transformation totalement martensitique, montrant le ralentissement important des cinétiques de transformations avec l'augmentation de la teneur en carbone. En revanche, l'ajout d'azote a pour effet d'accélérer les cinétiques de transformation à haute température. Le constituant se formant est celui qui a été désigné "constituant haute température" comme le confirment les micrographies A.12(b) et A.12(c). Pour l'échantillon enrichi en carbone+azote, la cinétique est légèrement plus lente mais reste nettement plus rapide que celle observée sur l'acier de base. De plus, sa

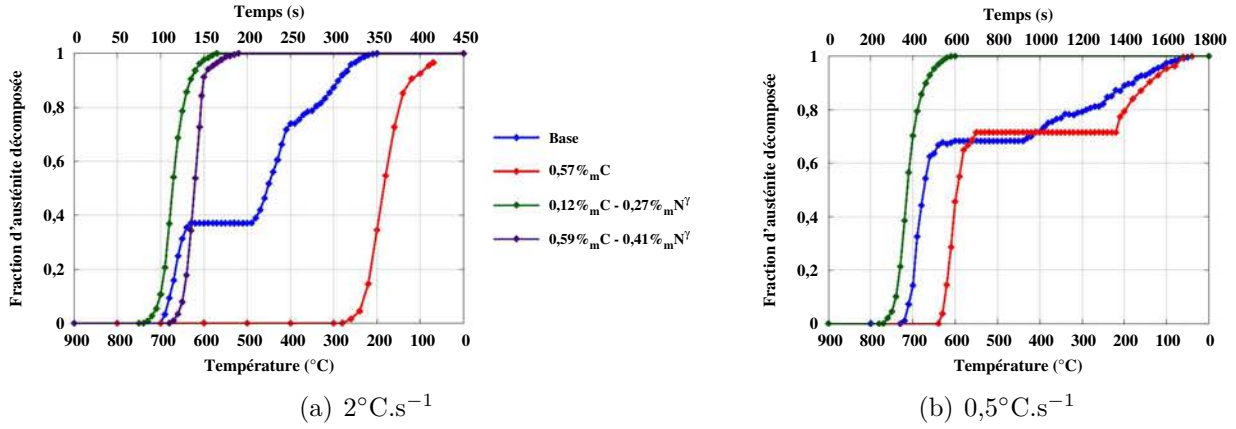


Fig. A.11: Cinétiques de transformations lors de refroidissement continu linéaires sur des éprouvettes contenant différentes compositions en carbone et en azote.

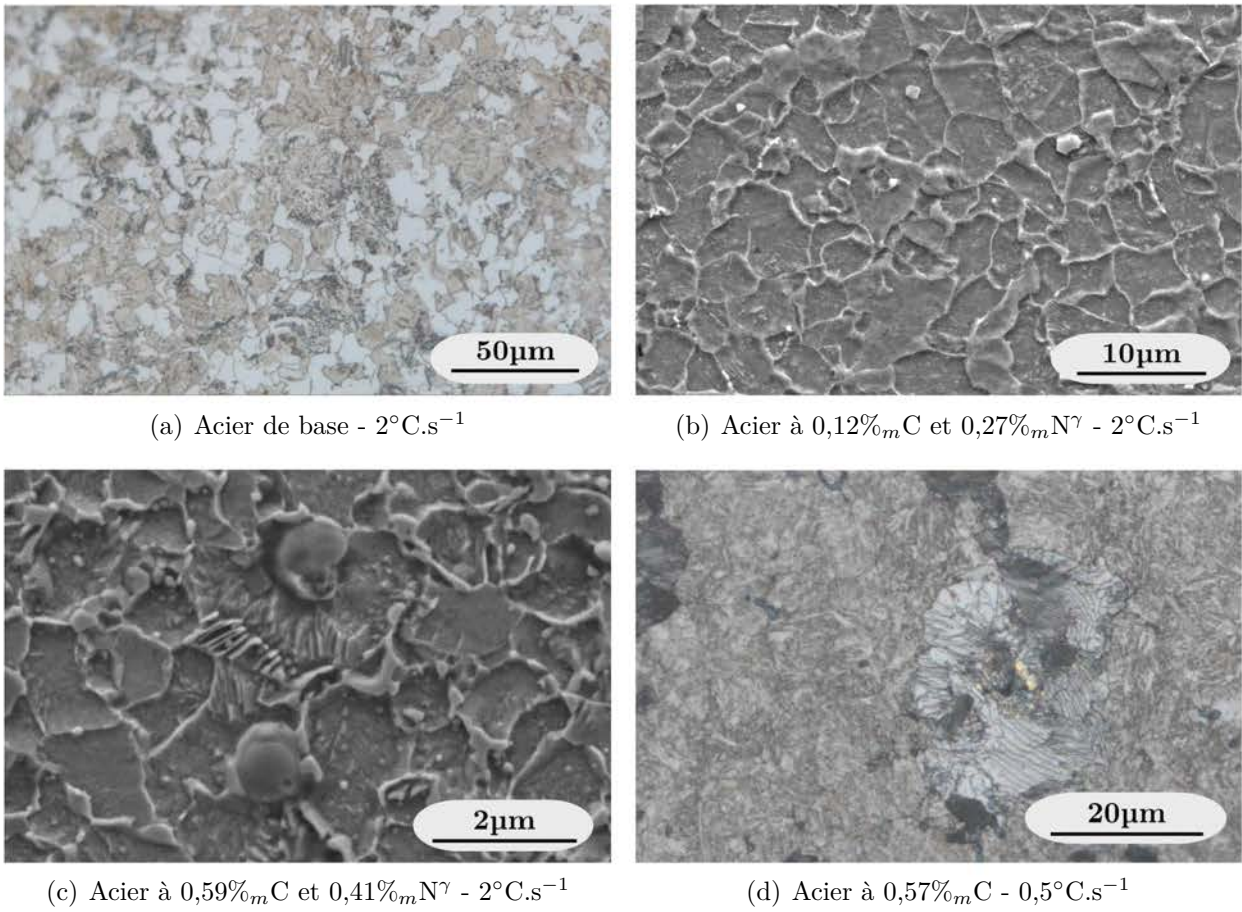


Fig. A.12: Microstructures obtenues après attaque Nital 4% à l'issue des transformations en refroidissement continu linéaire sur l'acier de base et les aciers enrichis.

V_{ref}	Ech.	f_{α} (%)	f_P (%)	f_B (%)	$f_{\alpha'}$ (%)	Hv 300g.
2°C.s^{-1}	B	37	0	42	21	331
	C	0	0	0	100	828
	N	-	-	-	-	333
	CN	-	-	-	-	514
$0,5^{\circ}\text{C.s}^{-1}$	B	68	0	14	18	269
	C	0	72	0	28	364
	N	-	-	-	-	286

Tab. A.6: Mesures des duretés des microstructures formées lors des refroidissements continus linéaires sur l'acier de base et les aciers enrichis. α ferrite; P perlite; B bainite; α' martensite. B acier de base; C acier à $0,57\%_m C$; N acier à $0,12\%_m C$ et $0,27\%_m N$; CN acier à $0,59\%_m C$ et $0,41\%_m N$.

microstructure (figure A.12(c)) présente une plus grande quantité de constituant lamellaire que l'acier enrichi en azote uniquement, de manière cohérente avec les résultats obtenus en conditions isothermes.

La vitesse de refroidissement plus lente ($0,5^{\circ}\text{C.s}^{-1}$) induit des débuts de transformation à plus haute température et de ce fait des duretés plus faibles, liées à des microstructures formées plus grossières. L'acier enrichi en carbone présente ici un début de transformation vers 630°C avec la formation du constituant perlitique (72%) puis la formation de martensite (28%) comme le confirme la microstructure présentée à la figure A.12(d).

L'ensemble de ces observations est en accord avec les tendances présentées et discutées lors de la caractérisation des cinétiques en conditions isothermes.

Annexe 6

Présentation du modèle cinétique de Kirkaldy

Cette annexe présente l'approche cinétique développée par Kirkaldy, particulièrement intéressante car la composition chimique constitue une donnée d'entrée du modèle. Elle permet le calcul des diagrammes TTT à partir de la composition chimique et de la taille de grain austénitique [170, 171]. L'approche cinétique proposée par Kirkaldy est initiée par l'établissement d'une relation entre la vitesse de croissance $\dot{G}$ et le taux de phase formée (y), initialement proposée par Rath [189] :

$$\dot{G} = \int_0^y \frac{dy}{y^m \cdot (1-y)^p} \quad (\text{A.55})$$

Pour laquelle m et p représentent des paramètres permettant d'assurer la convergence du modèle ($0 < (m, p) < 1$).

Kirkaldy et al. adaptent cette relation au cas des transformations de l'austénite dans les aciers. La cinétique de transformations de phases est alors exprimée selon l'expression :

$$\frac{dy}{dt} = \mathcal{D}(d_\gamma, T, y) \cdot y^m (1-y)^p \quad (\text{A.56})$$

Dans laquelle $\mathcal{D}$ est interprété comme un coefficient cinétique ($\mathcal{D} > 0$) dépendant de la taille de grain austénitique initiale (d_γ), de la température et du taux de phase formé. Le calcul des cinétiques isothermes s'obtient ensuite par intégration de la relation A.56 :

$$\tau(Y, T) = \int_0^{y=Y} \frac{dy}{\mathcal{D}(d_\gamma, T, y) \cdot y^m (1-y)^p} \quad (\text{A.57})$$

Où $\tau(Y, T)$ représente le temps nécessaire pour former une fraction Y de phase fille à la température T . En résolvant cette équation pour des valeurs de Y allant de 0 à 1, la cinétique de transformation isotherme est alors obtenue. En faisant varier la température lors de différents calculs, il est possible de tracer les courbes de type $\tau_Y = f(T)$ et ainsi reconstruire le diagramme TTT du matériau considéré. Pour ce faire, il est indispensable de déterminer la valeur du facteur $\mathcal{D}$ caractérisant la donnée d'entrée principale du modèle. Pour approcher ce paramètre, les auteurs s'appuient sur le modèle cinétique développé par Zener [190] permettant de décrire la vitesse de croissance de la perlite :

$$V \sim D \cdot \Delta T^q \quad (\text{A.58})$$

Le paramètre $\mathcal{D}$ introduit par Kirkaldy est considéré homogène à la vitesse de transformation V de l'approche de Zener. Le terme D représente un coefficient de diffusion unique permettant de tenir compte des diffusivités des espèces chimiques au sein d'un alliage multiconstitué. Le terme ΔT représente le sous-refroidissement par rapport à la température d'équilibre pour le constituant considéré (A_3 pour la transformation ferritique par exemple). L'exposant q du sous refroidissement est un paramètre empirique dont la valeur est conditionnée par le mécanisme de diffusion des espèces lors de la transformation : $q=2$ lorsque la diffusion s'établit dans le volume et $q=3$ pour une diffusion le long de l'interface. Finalement, la forme choisie par Kirkaldy et al. pour l'expression du paramètre $\mathcal{D}$ est la suivante :

$$\mathcal{D} = \beta \cdot 2^{\frac{d_\gamma - 1}{2}} \cdot D_{\text{eff}} \cdot \Delta T^q \quad (\text{A.59})$$

La taille de grain austénitique (d_γ), exprimée sous forme de l'indice ASTM [98], intervient au sein d'une puissance de 2 exprimant une densité de joint de grain par unité de volume en

considérant les grains comme des sphères. Le paramètre β est un paramètre empirique qui dépend du constituant supposé représenter la prise en compte la non-sphéricité des grains, qui influence la surface spécifique de joints de grains, déterminante pour les cinétiques. Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} est exprimé, par analogie électrique, en considérant chaque élément chimique comme une résistance à la diffusion placée en série avec les autres [170] :

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_C} + \sum_i \frac{k_i \cdot C_i}{D_i} \quad (A.60)$$

avec D_i le coefficient de diffusion de l'élément i dans l'austénite, C_i sa concentration et k_i un coefficient déterminé empiriquement, dépendant de la contribution de la diffusion de l'élément j à la formation du constituant considéré.

Du fait des coefficients de diffusion ainsi que des températures caractéristiques différents selon le constituant formé (ferrite, perlite ou bainite), l'expression du paramètre $\mathcal{D}$ est différente selon le produit de transformation considéré. Ainsi pour chacun des domaines de transformation, et après un calage sur un grand nombre de nuances ($\%_m C < 2\%$ et somme des $\%_m$ des autres éléments $< 5\%$), les cinétiques de transformations isothermes sont décrites dans leur totalité par l'ensemble des équations suivantes :

$$\tau_F = \frac{59,6\%_m Mn + 1,45\%_m Ni + 67,7\%_m Cr + 244\%_m Mo}{\beta_F \cdot 2^{\frac{d\gamma-1}{2}} \cdot \Delta T^3 \cdot e^{-\frac{23500}{RT}}} \cdot I \quad (A.61)$$

$$\tau_P = \frac{1,79 + 5,42 \cdot (\%_m Cr + \%_m Mo + 4 \cdot \%_m Mo \cdot \%_m Ni)}{\beta_P \cdot 2^{\frac{d\gamma-1}{2}} \cdot \Delta T^3 \cdot D_P} \cdot I \quad (A.62)$$

$$\tau_B = \frac{(2,34 + 10,1\%_m C + 3,8\%_m Cr + 19\%_m Mo) \cdot 10^{-4}}{\beta_B \cdot 2^{\frac{d\gamma-1}{2}} \cdot \Delta T^2 \cdot e^{-\frac{27500}{RT}}} \cdot I' \quad (A.63)$$

Avec :

$$\frac{1}{D_P} = \frac{1}{e^{-\frac{27500}{RT}}} + \frac{0,01\%_m Cr + 0,52\%_m Mo}{e^{-\frac{37000}{RT}}} \quad (A.64)$$

$$I = \int_0^y \frac{dy}{y^{\frac{2(1-y)}{3}} \cdot (1-y)^{\frac{2y}{3}}} \quad (A.65)$$

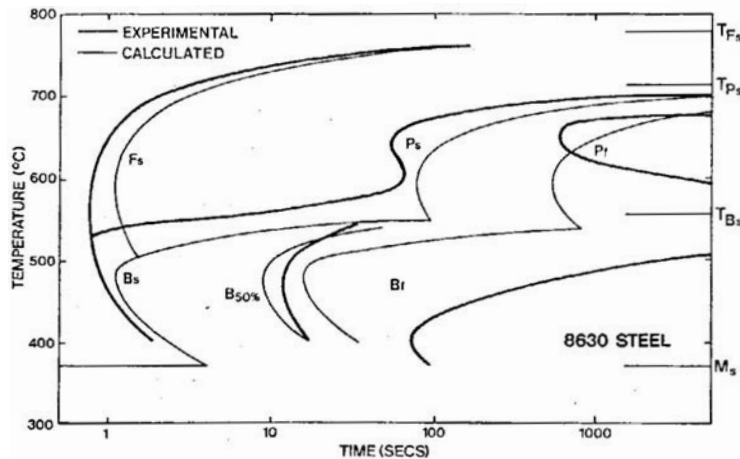


Fig. A.13: Comparaison entre les diagrammes TTT calculé et mesuré d'un acier de composition : $0,3\%_m C$, $0,8\%_m Mn$, $0,29\%_m Si$, $0,54\%_m Ni$, $0,55\%_m Cr$, $0,21\%_m Mo$ (taille de grain : ASTM 9) [171].

$$I' = \int_0^y \frac{e^{y^2 \cdot (1,9\%_m C + 2,5\%_m Mn + 0,9\%_m Ni + 1,7\%_m Cr + 4\%_m Mo - 2,6)}}{y^{\frac{2(1-y)}{3}} \cdot (1-y)^{\frac{2y}{3}}} dy \quad (\text{A.66})$$

où R est la constante des gaz parfaits. τ_F , τ_P et τ_B sont respectivement les temps de transformation de la ferrite, de la perlite et de la bainite. La modification empirique de l'intégrale I en I' lors du calcul de l'avancement de la transformation bainitique (cf equation IV.16) permet de prendre en compte le caractère très lent de la fin de la transformation bainitique observé expérimentalement.

À titre d'exemple, la figure A.13 tirée des publications de Kirkaldy [170, 171], illustre une comparaison calcul/expérience de cinétiques de transformation en conditions isothermes (diagramme TTT) pour un acier à 0,30%_mC.

Effets du Carbone et de l'Azote sur les Cinétiques de Décomposition de l'Austénite dans un Acier Faiblement Allié

Résumé : Le traitement thermochimique de carbonitruration suivi d'une trempe est couramment utilisé pour améliorer la résistance à l'usure et à la fatigue de pièces mécaniques. Mais les origines de ce gain de propriétés mécaniques ne sont pas bien connues. La thèse a pour objectif de caractériser et modéliser, pour un acier faiblement allié 23MnCrMo5, l'influence de la concentration en carbone et en azote de l'austénite sur les cinétiques de transformations de phases au refroidissement, les microstructures résultantes et les duretés. Dans un premier temps, la démarche expérimentale repose sur l'élaboration d'éprouvettes enrichies de manière homogène par voie thermochimique en carbone, azote et carbone+azote, grâce à un nouveau procédé. Ensuite, les cinétiques de transformation et les évolutions microstructurales sont étudiées par dilatométrie, par diffraction des rayons-X haute énergie *in situ* (rayonnement synchrotron) et par MET. L'introduction d'azote induit une forte accélération des cinétiques de transformation et des microstructures plus fines notamment dans le domaine haute température (500°C - 700°C), que nous attribuons à la germination de la ferrite sur des nitrures CrN qui précipitent dans l'austénite pendant l'enrichissement. Les duretés sont par ailleurs beaucoup plus élevées que dans des échantillons enrichis en carbone. La DRX *in situ* a aussi permis d'identifier l'évolution des différentes phases (austénite, ferrite, cémentite, CrN) et leur chronologie pendant la transformation bainitique. Enfin, un modèle de prédiction des cinétiques de transformations de phases est construit pour simuler les profils de microstructures et de duretés dans des couches enrichies en carbone et/ou azote, conduisant à un relativement bon accord entre simulation et expérience.

Mots-clefs : Carbonitruration ; Transformations de phases ; Diffraction des rayons X haute énergie ; Bainite ; Modélisation globale

Carbon and Nitrogen Effects on Austenite Decomposition Kinetics in a Low-Alloyed Steel

Abstract : Carbonitriding thermochemical treatments followed by quench are commonly employed to improve wear and fatigue resistance of mechanical parts. However, the origin of this gain of mechanical properties is not well known. The objective of this PhD thesis is to characterize and to model, for a low-alloyed 23MnCrMo5 steel, the influence of austenite carbon and nitrogen concentrations on phase transformations kinetics during cooling. As a first step, the experimental procedure is based on the elaboration of specimens homogeneously enriched in carbon, nitrogen or carbon+nitrogen, thanks to a specifically designed process. Then, phase transformation kinetics and microstructural evolutions are studied by dilatometry, by high-energy synchrotron X-ray diffraction and by TEM. The introduction of nitrogen induces a strong acceleration of the phase transformation kinetics and much finer microstructures, in particular in high temperature range (500°C - 700°C). We attribute these effects to the nucleation of ferrite on CrN nitrides, which precipitated in austenite during the enrichment. In addition, the hardnesses are much higher than in specimens enriched in carbon. In situ XRD also allowed identifying the evolutions of the different phases (austenite, ferrite, cementite, CrN) and their chronology during the bainitic transformation. Finally, a model to predict the phase transformation kinetics is developed in order to simulate the microstructure and hardness profiles inside layers enriched in carbon and/or nitrogen, leading to satisfactory agreement between simulation and experiments.

Keywords : Carbonitriding ; Phase transformations ; High energy X-Ray diffraction ; Bainite ; Global modeling